ORSAY
SÉRIE A,
N° D'ORDRE :
112

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques CONARD

PREMIÈRE THÈSE

Étude par RPE et RMN de l'échange électronique et de l'anisotropie diamagnétique dans les charbons

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 juin 1965 devant la Commission d'examen

MM. GRIVET — Président

BENOIT
UEBERSFELD
MESNAGE
} Examinateurs

ORSAY
SÉRIE A,
N· D'ORDRE :
112

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques CONARD

PREMIÈRE THÈSE

Étude par RPE et RMN de l'échange électronique et de l'anisotropie diamagnétique dans les charbons

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 juin 1965 devant la Commission d'examen

MM. GRIVET — Président
BENOIT, UEBERSFELD, MESNAGE — Examinateurs

UNIV. LEIDEN BIBL.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen.... M. ZAMANSKY

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T Anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie Organique
	WYART	T Minéralo & Cristallo
	TEISSIER	T Zoologie
	MANGENOT	T Biologie végé. (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique ENS
	CARTAN	T Mathématiques ENS
	LAFFITTE N.	T Chimie générale
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biologie animale SPCN
	CHRETIEN	T Chimie minérale
	BOCQUET	T Zoologie
	KASTLER	T Physique ENS
	EPHRUSSI	T Génétique
	RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédiment (Orsay)
	GAUTHERET	T Biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T Recherches Physiques
	TOHMAS A	T Biologie cellulaire
	ARNULF	T Optique appliquée
	MORAND	T Physique enseignement
	SOLEILLET	T Physique PCB
	FORTIER	T Mécanique exp. des fluides
	DRACH	T Zoologie
	QUENEY	T Météo & Dynamique atmos.
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique
	THELLIER	T Physique du globe
	L'HERITIER	T Biologie générale Orsay
	GRIVET	T Radioélectricité Orsay
	PONCIN	T Mécanique générale
	DU BREIL	T Arith.& Théorie des nombres
	QUELET	T Chimie organique
	GAGNIARD	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.
	WIEMANN	T Chimie organ. & struc
	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)
	VASSY	T Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T Théorie physique
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minéralo. & Cristalo.
	MATHIEU J.P.	T Physique optique
	COUTEAUX	T Cytologie
	MAY	T Zoologie
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T Biologie végétale marine
	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
	JOST	T Physiologie comparée
	FORTET	T Calcul des probabilités et Phys. Mathém.
	SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral
	CHOUARD	T Physiologie végétale
	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimie minérale
	BUVAT	T Botanique ENS
	DUGUE	T Statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie Vég. Appl.
	MARECHAL	T Optique théor. & appl.
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physiol. de la nutrition
	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLIERS	T Anatomie & Histo.compar.
	EHRESMANN	T Topologie algébrique
	FRANCON	T Physique SPCN
	GLANGEAUD	T Géographie phys. & géol.
	GODEMENT	T Mathématiques MGP
	PISOT	T Technique math. de la phys.
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T Génétique Orsay
	ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
	DDMIER	T Mathématiques MPC
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electrotechnique générale
	BRUSSET	T Chimie systématique
	LEVY M.	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHADX	T Chimie biologique
Mme	HUREL PY	T Biologie végétale PCB
	PANNETIER	T Chimie générale
	BRUN	T Mécanique des fluides I
	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)
Mme	LELONG	T Mathématiques II ENS
	BELLAIR	T Géologie SPCN
	COTTE	T Physique électricité
	DUBOIS J.E.	T Chimie organique
	LAMOTTE	T Zoologie ENS
	MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay
	OLMER	T Energétique générale
	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physiologie végétale
	CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)
	CURIEN	T Minéralo. & cristal.
	MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T Evolution des êtres organisés
	POSSOMPES	T Zoologie
	PULLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique Nucl. & radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T Biol. Physico-chim.(Orsay)
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie PCB
	DODE	T Chimie (Orsay)
	FREYMANN	T Recherches physiques
	GUINOCHET	T Biologie végétale SPCN (Orsay)
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie SPCN
	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
	ARNOULT	T Electronique Orsay
	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
	DENY	T Mathématiques générales (Orsay)
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T Géologie
	ALLARD	T Chimie physique
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T Météor. et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T Psycho. physio.
	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
	JULIA M.	T Etudes des moléculaires complexes
	LENDER	T Biologie animale SPCN (Orsay)
	MAGAT	T Physico chimie des radioéléments
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
	MONOD	T Chimie du métabolisme
	BENOIT	T Physio. animale (Orsay)
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	LEMEE	T Ecologie végétale (Orsay)
	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
	CHATELET	T Chimie PCB
	JEAN	T Physio. nucléaire (Orsay)
	MATTLER	T Physique SPCN
	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
	BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermo. et méca. physique
	ELLEMBERGER	T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T Biologie animale PCB
	SCHNELL	Botanique tropicale
	STLKOWSKI	T Physiologie végétale
	ACHER	T Chimie biologique
	BAUDOIN	T Biologie animale PCB
	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
	BLAMONT	Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T Botanique
	CURIE D.	Physique MGP
	DURAND DELGA	T Géologie
	FREON	T Chimie organique (Orsay)
	HELLER	T Physiologie végétale
	TORTRAT	T Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T Géologie SPCN
	MAGNAN	Physique électricité
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appli. à la Chimie Théor. & à la Phys. Nucléaire.
Mlle	FOURCROY	Biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique et méca. céleste
Mlle	VEIL	T Physiologie générale
	LWOFF	T Microbiologie
	SIESTRUNCK	T Méca. phys. & expérimentale
	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T Mécanique générale
	LESIEUR	T Math.I (Orsay)
	MAZET	T Méca. générale (Orsay)
	CAIRE	Géographie physique et géo. dynamique
	COMOLET	Méca. des fluides
	CORABOEUF	T Physiologie animale (Orsay)
	DELLOUE	T Physique de l'atmosphère
	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
	HOUILLON	Biologie animale PCB
	JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T Technique Math. de la physique (Orsay)
	OLIVIER	Anéropologie
	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
	THIRY	T Méca. céleste
	ABELES	Physique SPCN
	AMAT	T Physique PCB
	AUBOIN	T Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
	BRUHAT	T Math. MPC
	BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T Math. propé.
	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
	FURON	T Géologie SPCN
Mme	GANS	T Génétique
	GENEVES	Biologie végétale PCB
	GUILBERT	Physique CUS Orléans
	HUPE	T Pétrographie
	HOLLANDE	T Biologie générale
	LIONS	T Analyse numérique
	MAITTE	T Chimie PCB
	MEYER	Physique propédeutique
	PANIGEL	Biologie générale
	RAVIER	Pétrographie
	ROSEAU	T Méca. théorique des fluides
	ROUBINE	Electronique
	SILBER	T Chimie PCB
	UEBERSFELD	T Electronique
	YVON	T Théories physiques
	HERVE	T Mathématiques
	NERON	T Math. MPC (Orsay)
Mme	PECKER WIMEL	T Astrophysique
	BALKANSKY	Physique MPC
	LE CORRE	T Electricité
	DELCROIX	T Physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
	LEHMANN	T Phys. Exp. des hautes énergies
	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	Biologie animale PCB
	BARRAUD	Physiologie cellulaire
	LIORET	Physiologie végétale (Orsay)
	DARS	Géologie structurale et Géologie appliquée
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
	BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
	ARNOUS	T Physique théorique
	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T Mathématiques propé. (Orsay)
	GAUDEMAR	Chimie propé
	PEREZ Y JORBA	Physique Exp. des hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T Chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T Mécanique théorique
	ROSCH	T Astronomie
	GUY	T Physique expérimentale
	LAZARD	Math MPC
	MOREL P.	Physique MPC
	ARSAC	Programmation
	LEFEBVRE	Chimie MPC
	CHAPEVILLE	Biochimie
	BENOIT	Physique CPEM
	RIO	Chimie CPEM
	JAUZEIN	Géologie ENS
	PREVOST G.	BV CPEM
	FAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	Chimie CPEM
Mlle	FICINI	Chimie CPEM
	LEQUEUX	Astronomie
	COHEN TANNOUDJI	Physique MPC
	TAVERNIER	Physique CPEM
Mme	ROIZEN	Physique CPEM
	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	Physiologie
Mme	PETIT	BA CPEN
	BROUSSE	Géologie (Orsay)
	CAGNIAC	Physique agrégation (Orsay)
	LEBERRE	Zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	Microbiologie (Orsay)
	de GENNES	Physique des solides (Orsay)
	RIOU	Physique nucléaires exp. (Orsay)
	CLAUSER	Chimie biologique (Orsay)
	CHEVALIER	Physiologie animale (Orsay)
	JANCOVICI	Physique atomique (Orsay)
	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire (Orsay)
	FETIZON	Chimie propé. (Orsay)
	CERF	Mathématiques (Orsay)

Secrétaire général ... R. POULAIN

A ma femme,
A mes parents.

Le Seigneur soutient ceux qu'il aime,
Et les aide à porter la croix.
Il montre en visions étranges,
A Jacob l'échelle des anges
A Saül les antres d'ENDOR.

Victor Hugo. Ode IX.

Mes remerciements vont tout d'abord à Monsieur le Professeur P. GRIVET qui m'a permis de réaliser ce travail en m'accueillant dans son laboratoire et en mettant à ma disposition un important matériel de recherche. Ma reconnaissance va également à l'équipe du Professeur J. UEBERSFELD qui m'a fourni conseils et échantillons.

Je désire remercier aussi Mrs. BENOIT et HERVE qui m'ont initié à la résonance et mes camarades de laboratoire. Leur aide, tout comme le dévouement du personnel technique, ont beaucoup contribué à l'aboutissement de ce travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544306_0035

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 9

I - PROPRIETES MAGNETIQUES DES CHARBONS

1/ Nature des charbons 11
2/ Structure des charbons 11
3/ Les centres électroniques 12
4/ Le modèle des trous sphériques empilés 13
5/ Le rétrécissement par échange de la R.P.E. 15
6/ L'anisotropie diamagnétique 15
7/ Les mécanismes de relaxation électronique 16

II - R.P.E. A 35 GHz

A - LE SPECTROMETRE

1/ Spectromètre à modulation en champ 17
2/ Linéarisation de la détection du signal 18
3/ Sensibilité du spectromètre - mesure du bruit 19
4/ Tête de mesure pour basses températures 20

B - MESURE DES LARGEURS DE RAIE

5/ Variation de la largeur avec le champ directeur - Anisotropie diamagnétique 22
6/ Variation de la largeur avec le nombre de centres 24
7/ Variation de la largeur avec la température 25

C - MESURES DE SATURATION DE LA R.P.E.

8/ Méthode de mesure du temps de relaxation T_1 à 35 GHz . 27
9/ Résultat des mesures de saturation à 35 GHz 29
10/ Comparaison aux autres résultats connus 29

Pages

III - R.M.N. DES PROTONS DES CHARBONS

A - PRINCIPE ET METHODES DE MESURE

1/ R.M.N. dans les milieux paramagnétiques 33
2/ Méthode de mesure des largeurs de raies nucléaires 39
3/ Méthode de mesure des temps de relaxation 41

B - EFFETS SECONDAIRES - GAZ ADSORBES

4/ Forme de la raie des charbons laissés à l'air 42
5/ Etude de la composante étroite avec le méthane 42
6/ Influence de l'oxygène sur la largeur de raie 46
7/ Influence de l'oxygene sur la relaxation 46
8/ Conclusions sur l'effet de l'oxygène 47

C - R.M.N. DES PROTONS DU SOLIDE

9/ Influence du champ directeur sur la largeur 49
10/ Etude de la forme de raie 50
11/ Influence de l'interaction dipolaire H-H sur la largeur ... 51
12/ Influence des centres paramagnétiques sur la largeur .. . 55
13/ Influence des centres paramagnétiques sur la relaxation . 58
14/ Influence du champ directeur sur la relaxation 61
15/ Influence d'impuretés paramagnétiques 62
16/ Déplacement de la raie nucléaire 65
17/ Vérification des prévisions théoriques - Récapitulation ... 66

IV - CONCLUSIONS 69

Bibliographie 71

INTRODUCTION

Les charbons naturels ou artificiels, les semi-cokes, font depuis longtemps l'objet d'études physiques et chimiques poussées, liées à leur importance comme source d'énergie ou comme matière première de diverses préparations industrielles. La découverte en 1954 de la présence de spins électroniques a donné un grand essor à l'étude de leurs propriétés magnétiques. Après avoir dressé le tableau général de ces propriétés, les physiciens et les physicochimistes ont surtout vu dans ces mesures magnétiques des outils particulièrement fins pour étudier la structure de ces charbons ou leurs innombrables propriétés remarquables : très grande surface spécifique, réactivité chimique, processus d'aromatisation et de graphitisation, etc.

La complexité du problème des charbons s'est alors imposée avec plus d'acuité. D'une part les échantillons soumis à l'étude constituent une substance chimiquement très mal définie et de plus amorphe, dont la préparation est difficilement reproductible, d'autre part les théories du magnétisme s'appliquent de préférence à des corps cristallins pas trop compliqués. En plus de cela les charbons naturels ont occupé dans ces premières études une place anormalement importante, pour des études de physique aussi poussées, qu'on ne peut s'expliquer si l'on oublie l'importance essentielle des services des mines de tous les pays dans le démarrage de ces recherches.

Les recherches de plus en plus détaillées nécessitant l'utilisation des données déjà acquises, le travail se trouve dirigé dans une impasse évidente : chaque équipe de chercheurs travaille sur une ou deux familles de charbons distinctes et les résultats obtenus par les différentes équipes sont difficiles à corréler. Le besoin d'une action concertée qui reprendrait l'ensemble des mesures et méthodes proposées sur quelques charbons aussi bien définis que possible, se fait donc cruellement sentir.

Les travaux menés au laboratoire de M. J. Uebersfeld avaient montré que les semi-cokes obtenus par pyrolyse à basse température d'un charbon naturel, présentaient une résonance paramagnétique électronique de largeur assez importante et de nature inhomogène c'est-à-dire que cette largeur pouvait être attribuée à des inhomogénéités locales de champ magnétique. Il était naturel de penser que les spins nucléaires voisins étaient responsables de ces inhomogénéités. L'existence d'une telle interaction avait été démontrée par Mme Jacuboviez au cours de ses expériences de polarisation dynamique des noyaux par saturation de la résonance paramagnétique électronique. Toutefois elle avait porté son attention sur la polarisation des protons appartenant à des liquides étrangers qui mouillent la surface des charbons. Dans ce cas

la raie de résonance nucléaire est étroite, et plus facile à observer que la raie des protons du solide, qui est large et peu intense (Abragam 1958, Turkevitch 1960).

Pour notre part, nous nous sommes proposés d'approfondir nos connaissances sur la localisation des spins électroniques, en mesurant leur interaction avec les spins nucléaires les plus proches. Tout d'abord nous avons étudié l'influence de diverses variables sur la R.P.E. ainsi que la possibilité de mettre en évidence directement cette interaction par la méthode ENDOR. Ensuite nous avons étudié l'influence des spins électroniques sur la R.M.N. des protons du solide.

Chemin faisant, des études annexes se sont avérées nécessaires, telles que la détermination du rôle de l'oxygène de l'air sur la R.M.N. ou le rôle des impuretés paramagnétiques supplémentaires. De plus l'étude a soulevé le problème physique intéressant et nouveau de la relaxation nucléaire par des impuretés paramagnétiques en interaction d'échange dans un solide.

Nous donnons tout d'abord une mise à jour des connaissances acquises sur les propriétés magnétiques des charbons. Le principe des mesures, les résultats obtenus et leurs discussions font l'objet des chapitres II et III. Le chapitre II contient la description des appareillages construits pour ces études, en particulier d'un spectromètre pour R.P.E. dans la bande des 8 mm et pour les très basses températures.

CHAPITRE I

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES CHARBONS

1 - NATURE DES CHARBONS -

Les charbons sont des mélanges de composés chimiques de poids moléculaires élevés (supérieurs à 5 000) de structure non uniforme. Ils proviennent de la dégradation sous pression, à température modérée (100 à 1 000°C) et en milieu humide de produits végétaux (cellulose, lignine) (Van Krevelen 1961). On observe le plus souvent les propriétés moyennes de ces mélanges dont la composition varie avec l'origine du charbon.

Il est possible d'obtenir artificiellement une variation continue de ces propriétés en pyrolysant un charbon naturel à des températures croissantes . On obtient alors à partir d'un squelette unique une famille de charbons comme la série préparée au C.E.R.C.H.A.R. à partir de houille de la mine de Faulquemont (Moselle), que nous avons principalement étudiée.

On peut simplifier encore le problème en pyrolysant un composé organique simple (saccharose, anthracène...) bien qu'à l'heure actuelle toutes les propriétés des charbons naturels (par exemple la porosité et le nombre de spins) ne puissent être simultanément reproduites de cette façon.

2 - STRUCTURE DES CHARBONS -

Les charbons naturels crus sont constitués de grandes molécules polyaromatiques planes, de diamètre maximum 70 Å qui sont empilées en une plaquette qui contient au plus 12 couches (Van Krevelen 1961). Ces molécules et plaquettes sont liées entre elles par des chaînes aliphatiques et des ponts $-CH_2-O-CH_2$. La pyrolyse a pour effet de volatiliser les plus petites molécules puis de rompre les chaînes aliphatiques et d'aider une réorganisation de la structure. (J.P. Grivet).

Deux cas peuvent alors se présenter :

1/ Les liaisons sont faibles entre les plaquettes qui s'agrandissent et s'organisent parallèlement en une structure dense. Le charbon est alors graphitisable.

2/ Les liaisons sont fortes entre des plaquettes très désordonnées. La pyrolyse donne alors un squelette stable qui a une structure d'éponge avec une porosité très importante et ne peut être transformé en graphite. C'est le cas pour le charbon de Faulquemont qui contient beaucoup de ponts oxygène (oxygène total : 11 % en poids pour le charbon cru). D'après les dimensions

données plus haut nous pouvons calculer que le nombre d'atomes ne peut dépasser 25 000 environ par plaquette. L'orientation des plaquettes reste aléatoire. Les surfaces spécifiques sont pour les Faulquemont de l'ordre de 200 m^2/g (Chiche 1963). La porosité résulte de cavités de 10 à 20 Å de diamètre reliées par des tunnels de 5 à 8 Å de diamètre.

Les charbons de Faulquemont utilisés ont été préparés au C.E.R.C.H.A.R. de la façon suivante (Chiche 1963) : broyés, puis lavés par ClH concentré pour éliminer les traces de Fer, ils ont été ensuite pyrolysés sous azote en augmentant la température de 2°/mn. Une fois atteinte la plus haute température de traitement (H. T. T.), ils ont été ramenés rapidement à la température ambiante.

Ils constituent alors une poudre poreuse très légère dont la partie dense a une densité de 1,8 environ. Nous les désignons par la notation F_{400}, F_{550} etc. suivant la H. T. T.

3 - LES CENTRES ELECTRONIQUES -

Les deux catégories de spins qui nous intéressent sont les spins des centres électroniques "localisés" développés par la pyrolyse et les spins nucléaires des protons. Les courbes donnant leur concentration en fonction de la H. T. T. sont données figure 1 (ERB 1961).

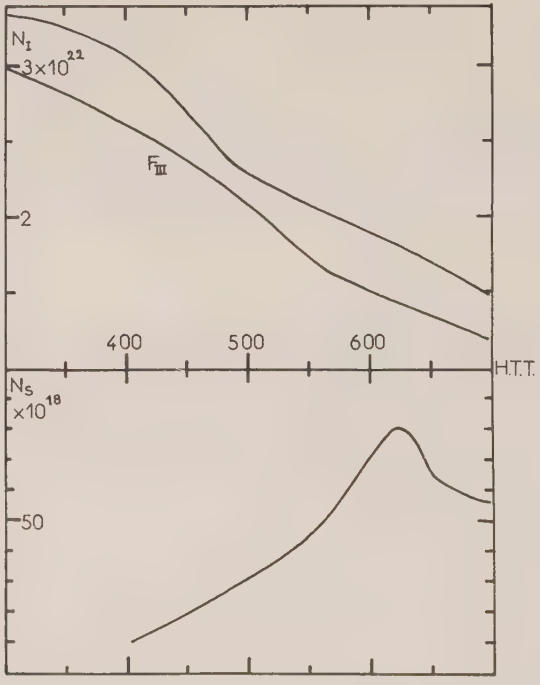

Figure 1 - Concentration,prise par gramme,en protons (N_I) et en spins électroniques (N_s) en fonction de la H. T. T. pour les charbons de Faulquemont - F_{III} : charbons contenant du Fer et décrits au paragr. III. 15.

L'origine des centres électroniques n'est pas connue exactement. Des études (ERB 1961) ont lié le nombre de spins N_s au rapport C/H avec un maximum pour C/H = 35 (en poids). Cependant il est certain qu'il existe des charbons naturels ou artificiels (Gabillard 1956) qui présentent une raie électronique très intense et très étroite, tout en ne contenant qu'un nombre très faible de protons. Un travail de Mrozowski et Wobschall (1960) montre que, au moins dans certains cas, l'existence de centres est une propriété du carbone seul, sans doute par transformation d'une liaison brisée. On verrait alors deux atomes voisins passer de l'état habituel $2s^2.p^3$ à l'état bivalent $2s^2.2p^2$ (Coulson 1959). Il s'agirait alors d'une structure essentiellement localisée à la "surface" du charbon, mais pas nécessairement dans un pore accessible au gaz. D'autre part les électrons π ont une densité nulle dans le plan des protons aromatiques et il faut considérer un mélange de configuration pour rendre compte d'une interaction hyperfine avec un électron délocalisé (Mc Connell... 1956, 1957, 1958, 1963, Weissman 1956, Winslow... Altshuler).

La largeur de la R.P.E. passe par un minimum pour des H.T.T. de l'ordre de 600°, 650°, minimum attribué à l'échange entre centres et à la délocalisation de ceux-ci. Le minimum de largeur se produit pour une H.T.T. légèrement supérieure à celle qui donne le nombre de spins maximum (Uebersfeld... 1959). Ceci traduit une extension des fonctions d'onde liée à l'apparition de la conductivité.

Les spins présentent un "effet oxygène" très important qui consiste en un affaiblissement et un élargissement de la R.P.E. en présence d'oxygène. Il semble que pour la zone des H.T.T. 0-650° dans laquelle les centres sont créés, il s'agit d'un effet purement physique : le nombre de centres ne varie pas (élargissement pur) et l'effet est réversible quand on élimine l'oxygène. Chaque centre électronique voit sa raie déplacée par le champ local dû à l'oxygène qui est encore important à plusieurs distances interatomiques de la surface.

Les centres qui donnent naissance à la raie faible résiduelle observée, peuvent être placés soit tout à fait au coeur des plaquettes soit à la surface de pores inaccessibles à l'oxygène.

Il est conforme à l'ensemble des résultats expérimentaux de considérer que :

1/ la naissance du spin est due à la rupture homolytique d'une liaison, périphérique ou non.

2/ la densité électronique ainsi créée se répartit dans toute la molécule aromatique (Singer 1963). Cette hypothèse est en accord avec tous les résultats de mesure que nous allons décrire.

4 - LE MODELE DES TROUS SPHERIQUES EMPILES -

Dans un but de simplification nous avons utilisé le modèle géométrique du charbon obtenu en supposant que les pores sont des sphères creuses empilées suivant le système cubique simple. La partie dense se trouve alors répartie entre les sphères, à l'image d'un fromage de gruyère. Pour commencer, nous calculons le modèle complémentaire constitué par un empilement de N sphères pleines de densité d et de rayon R. La surface spécifique est $S/M = 3/d.R$. Elle est connue par des mesures d'adsorption (Chiche 1963) et varie pour les Faulquemont de 120 à 290 m^2/g quand la H.T.T. passe de

0°C à 700°C. Le rayon des sphères correspondant varie de 135 Å à 57 Å et dans l'hypothèse d'une distribution homogène le nombre de centres électroniques par sphère varie de 80 à 150. Nous voyons que sur un diamètre, il y a au maximum 5 ou 6 centres. Si nous revenons au modèle à sphères creuses, le facteur de remplissage du réseau cubique simple à faces centrées 0,52 devient 0,48 ce qui ne change pas sensiblement les proportions que nous venons d'établir.

H. T. T.	Cru	500°	600°	700°	
$S_{(H_2O)}$	123	230	260	292	m^2/g
R	135	70	65	57	Å
N_s/sphère	110	90	146	80	
N_s/diamètre	4,8	4,5	5,25	4,3	

Pour comparer les propriétés de ce modèle simplifié à la constitution réelle en plaquettes, nous pouvons calculer le nombre maximum de spins contenus dans une plaquette. Il y a dans le F_{600}, 72.10^{18} centres électroniques pour $1,9.10^{22}$ protons. Si une plaquette contient un maximum de 25 000 protons, le nombre maximum de centres par plaquette est de 95, résultat en bon accord avec le modèle. Les sphères données par le modèle sont par contre un peu plus grandes que les plaquettes. La différence de taille est encore plus grande si l'on considère les résultats de la diffusion de rayons X aux petits angles (Chiche 1963) qui montre, dans le cas précis des Faulquemont, un motif assez régulier de pas 20 Å environ.

Si l'on se souvient que la sphère est le volume qui offre le minimum de surface pour un volume donné, on voit que pour obtenir la surface spécifique observée avec des plaquettes non sphériques, il faut diminuer les dimensions de ces plaquettes, en accord avec la mesure aux rayons X. Ceux-ci confirment l'existence de pores à bords nets, par opposition à une variation continue de densité, et révèlent que pour les H. T. T. supérieures à 700°C, les pores se ferment tout en atteignant une surface spécifique de l'ordre de 1 100 m^2/g (à H. T. T. = 1 500°C) qui cesse d'être mesurable par les méthodes d'absorption B. E. T.

De cette discussion nous retiendrons essentiellement 4 points

1/ Si on les suppose répartis de façon homogène dans la masse du charbon, aucun spin électronique ne se trouve à plus de deux ou trois rangs de la surface libre,

2/ En l'absence de pont entre les plaquettes, cent spins au maximum constituent un système électronique isolé d'une dimension inférieure à 100 Å, donc nettement microscopique, et probablement très anisotrope,

3/ Pour des H. T. T. élevées, le pontage de ces plaquettes peut permettre une délocalisation à grande distance, supérieure à 100 Å,

4/ Dans le cas des Faulquemont, l'orientation des plaquettes voisines garde une distribution aléatoire pour toutes les H. T. T.

Naturellement les valeurs numériques trouvées constituent simplement des ordres de grandeurs moyens, compte tenu de la diversité des sites et de la difficulté des mesures de surface, due aux effets de tamis moléculaire et à la présence de centres d'attraction pour les gaz polaires.

5 - LE RETRECISSEMENT DE LA R.P.E. PAR ECHANGE -

Le rétrécissement de la R.P.E. observé vers 600° H.T.T. ne semble pas avoir été relié de façon très approfondie avec la valeur de l'interaction d'échange à laquelle on l'attribue. Pour préciser ce point nous avons tracé figure 8 les courbes donnant la variation de T_{1s} et T_{2s} avec la concentration en spins électroniques à partir des valeurs actuellement connues pour les charbons de Faulquemont (Réf. Erb, Théobald) et de saccharose (Singer... 1959).

De l'examen de ces courbes nous déduisons que :

1/ Il s'agit bien du même phénomène que dans le D.P.P.H. (Goldsbourough 1960).

2/ La variation de l'échange avec la concentration en spins N_s est assez faible dans les Faulquemont : c'est une conséquence de la teneur élevée en oxygène qui gêne le développement de l'aromatisation et de l'échange.

3/ Elle semble au contraire très rapide dans les charbons de saccharose (Singer). La variation de T_1 mesuré est dans ce cas 60 fois plus importante que pour le D.P.P.H. et elle se produit pour une variation de N_s dix fois plus petite. Cette propriété, peu utilisée jusqu'à présent peut être accentuée par un traitement thermique de recuit (Gabillard) et nous paraît donner un grand intérêt à ces charbons dans les études à venir. Il est possible de préparer une série homogène de charbons dans lesquels l'interaction d'échange varie continuement de 0 à $1,5.10^9$ rad/sec.

Il est clair que la nature du squelette moléculaire joue un rôle essentiel dans la forme et l'étendue des fonctions d'onde de chaque centre et que la donnée de N_s seulement ne suffit sans doute pas à définir l'intensité de l'échange avec assez de précision.

On peut aussi se demander si l'échange a lieu simplement entre les centres de chaque plaquette aromatique, isolés ou groupés par paires ou bien s'il intervient pour délocaliser l'électron dans les plaquettes voisines. Nous verrons que l'étude de la largeur pour différents champs directeurs permet de répondre à cette question.

6 - L'ANISOTROPIE DIAMAGNETIQUE -

Cet effet est connu dans les substances aromatiques et le graphite (Pacault..., Fauling, Ferguson, Ubbelhode). On constate que la susceptibilité moléculaire a une valeur anormalement grande lorsqu'elle est mesurée perpendiculairement aux plans des molécules, de trois à dix fois supérieure à la susceptibilité suivant une direction comprise dans ce plan. Il est clair que les électrons π qui assurent la stabilité des cycles sont responsables du phénomène. Il n'y a d'effet macroscopique mesurable que si ces plans sont disposés parallèlement dans un monocristal. La susceptibilité par unité de volume vaut

Benzène $\chi_{//} = -0,45.10^{-6}$; $\chi_{\perp} = -1,1.10^{-6}$

Anthracène $\chi_{//} = -0,32.10^{-6}$; $\chi_{\perp} = -1,9.10^{-6}$

Graphite $\chi_{//} = -1,1.10^{-6}$; $\chi_{\perp} = -51.10^{-6}$

Mrozowski (1959) signale une anisotropie dans des paillettes de polymères de C_3O_2 ; elle donne lieu à une structure de raie mais est attribuée à des contraintes mécaniques. Des écarts de g, $\frac{\Delta g}{g} \# -\frac{2}{1\,000}$ ont été observés mais n'ont pu être interprétés (Singer 1959, Weissman 1956).

Dans les charbons, faute de monocristal, l'anisotropie diamagnétique ne peut être mesurée directement. Nous pouvons évaluer la modification locale du champ $H_L = 4\pi \chi H_o$. Dans le graphite et pour un champ appliqué H_o = 12 500 Gauss, on trouve $H_L = 8$ et 1,7 Gauss suivant que H_o est parallèle ou perpendiculaire à l'axe. Cette cause d'élargissement retiendra particulièrement notre attention pour les champs élevés.

7 - LES MECANISMES DE RELAXATION ELECTRONIQUE -

Les valeurs de T_1 mesurées dans les charbons (Erb, Pastor 1960, Singer 1959, Théobald) et d'une façon générale dans les radicaux libres sont très grandes ($T_1 \sim 10^{-6}$ sec) comparées à celles des autres types de spins électroniques. L'hypothèse proposée d'un spectre anormal de phonons dans les substances amorphes (Singer 1963) est attrayante pour les charbons. Mais elle entre en compétition avec la remarque qui présente chaque plaquette comme un système magnétique isolé très petit, ne jouissant pas de propriétés statistiques.

Si les centres sont répartis dans la masse, ils sont toujours à proximité d'une surface libre et nous observons une propagation très rapide de l'énergie vers la surface, suivie d'un difficile transfert réseau-bain. Il est permis de penser que nous nous heurtons aux phénomènes mal connus qui se produisent à la surface d'un solide.

Dans l'hypothèse des centres superficiels et si les électrons π de la structure aromatique ne participent pas à l'interaction, les fonctions d'ondes électroniques doivent former une couche à la "surface" du charbon et l'échange doit délocaliser l'électron dans toute cette couche. Mais les tentatives que nous avons faites pour lier les phénomènes d'échange à la surface spécifique ne s'avèrent pas fructueuses.

Les résultats actuellement connus sur le D.P.P.H. ne peuvent apporter d'éclaircissement sur ces points. Il faudrait comparer les temps de relaxation du D.P.P.H., plus ou moins dilué en solution amorphe et syncristallisé dans l'hydrazine. L'étude des rapports entre la surface et la relaxation paraît difficilement réalisable. C'est la connaissance de la loi $T_1 = f(H_o)$ qui peut nous renseigner le plus efficacement, à l'heure actuelle, sur les mécanismes de relaxation dans les radicaux libres.

CHAPITRE II

R.P.E. A 35 GHz

A - LE SPECTROMETRE

1 - SPECTROMETRE A MODULATION EN CHAMP -

Nous avons monté un tel spectromètre dans la bande des 35 GHz dans l'intention de faire des mesures à basse température. Nous nous limitons à la description des solutions apportées aux problèmes particuliers posés dans la bande des 35 GHz. Dans les premiers spectromètres "video" essayés, l'onde issue de la cavité était séparée de l'onde incidente par un coupleur directif ou un té magique et détectée directement. La sensibilité étant insuffisante pour les charbons qui possèdent peu de centres, nous avons alors produit une modulation de la raie par un balayage étroit en champ magnétique. Nous avons fait une détection synchrone du signal basse fréquence obtenu après détection de l'onde issue de la cavité. A température ambiante, une modulation à une fréquence supérieure à 1 kHz nous a donné toute la sensibilité désirée mais l'utilisation des très basses températures nous a contraint à reconsidérer tout le problème. En effet les bobines de modulation extérieures au vase induisaient dans le vase cryogénique métallique, devenu très bon conducteur, des courants de Foucault qui faisaient écran à la modulation en champ. Nous avons dû utiliser de très petites bobines de modulation, collées sur la cavité et intérieures au vase cryogénique.

Il nous a fallu quand même diminuer la fréquence de modulation car :

1/ il restait à traverser les parois de la cavité (1 mm ; épaisseur de peau du cuivre, à 1 kHz et 4°k : $\delta = 200\ \mu$).

2/ la puissance dépensée en courants de Foucault faisait bouillir l'hélium liquide, entraînant une augmentation prohibitive de la microphonie et de la consommation d'hélium.

Cette diminution de fréquence était limitée par :

a) l'augmentation en basse fréquence du bruit de scintillation du cristal, en $1/f$.

b) l'impossibilité d'utiliser des constantes de temps trop grandes après la détection synchrone, pour des raisons de dérive thermique.

Nous avons finalement adopté un compromis avec une fréquence de modulation de l'ordre de 300 Hz et la réduction de l'amplitude de modulation à des valeurs très petites chaque fois que le rapport signal/bruit était suffisant.

2 - LINEARISATION DE LA DETECTION DU SIGNAL -

Pour faire des mesures de saturation il était absolument nécessaire de disposer d'un montage donnant un signal enregistré proportionnel à l'amplitude de l'absorption paramagnétique. De plus cette propriété devait pouvoir être vérifiée pour des puissances très variables appliquées à l'échantillon. Le procédé classique qui consiste à utiliser un cristal dans la région linéaire de sa caractéristique, s'est avéré peu pratiquable avec les diodes disponibles à 35 GHz, dont la courbure est peu accentuée.

Les méthodes qui utilisent une certaine désadaptation de la cavité ou du pont hyperfréquence pour fournir la puissance U.H.F. nécessaire à la polarisation du cristal, étaient également peu commodes pour connaître la puissance qui entre réellement dans la cavité. Nous avons préféré utiliser une cavité toujours réglée avec un couplage très voisin de un (pas de puissance réfléchie en l'absence de signal) et fournir la tension de polarisation au cristal à l'aide d'une onde séparée, prélevée après la source par un coupleur directif (figure 2).

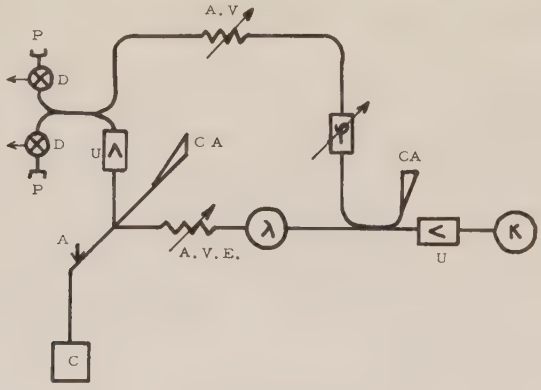

Figure 2 - Schéma du spectromètre à 35 GHz avec détection linéarisée.
K : Klystron, U : ligne unidirectionnelle, λ : ondemètre, A : adaptateur, A.V. : atténuateur variable, A.V.E. : atténuateur variable étalonné, C : cavité de mesure, D : cristal détecteur, P : piston de court-circuit réglable, φ : déphaseur, C.A. : charge adaptée.

Par cette méthode de détection homodyne, nous séparons complètement les problèmes de l'atténuation de la puissance incidente, de sa mesure et du couplage de la cavité, des problèmes liés à la détection. Le signal issu de la cavité est ajouté à l'onde de polarisation réglable en phase et en amplitude dans un deuxième té magique (en fait dans notre cas une jonction hybride à courte fente) et constitue toujours un signal petit par rapport à la polarisation. La tension de polarisation est constamment contrôlée par un microvoltmètre continu qui sert tout d'abord à équilibrer le pont, en l'absence de polarisation. La phase de l'onde de polarisation est réglée d'après l'aspect de la courbe de résonance enregistrée, de façon à obtenir la dérivée de l'absorption pure. Dans la bande des 35 GHz, les atténuateurs déphasent légèrement et les déphaseurs atténuent et les deux réglages ne sont pas tout à fait indépendants.

Pour éviter tout retour de l'onde de polarisation en direction de la cavité, une ligne unidirectionnelle découple le guide issu de la cavité. Il reste une dérive de phase très faible et régulière due à la décroissance du niveau de

l'hélium liquide dans le guide, quand on utilise le montage à 4,2°K et en-dessous. Elle ne nous a pas beaucoup gêné en pratique, quand la température était stabilisée et nous n'avons pas placé la cavité sous vide.

Le schéma complet du spectrographe est donné figure 2. Nous avons eu quelques soucis avec l'étalonnage des atténuateurs et le jeu de leur vis micrométriques. C'est l'atténuateur à lame rentrante avec une courbe d'étalonnage qui, s'est révélé le plus précis.

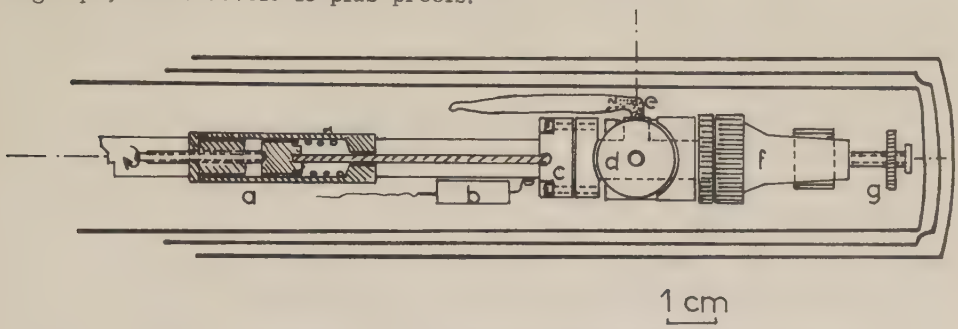

Figure 3 - Cavité rectangulaire TE 013 située dans la queue du cryostat.
a) poussoir de réglage du couplage de la cavité, b) résistance de mesure du niveau de l'hélium liquide, c) bride contenant l'iris de couplage interchangeable, d) bobine de balayage en champ ; derrière, en pointillé, parois du guide qui constitue la cavité, e) charbon dans un tube scellé coudé, f) mécanisme d'entraînement du piston d'accord, g) vis de blocage de ce mécanisme.

3 - SENSIBILITE, MESURE DU BRUIT -

La mesure de la sensibilité globale du montage a été faite à partir d'échantillons de nombre de spins connu. A partir d'un échantillon de 16 mg de silicium dopé au phosphore, qui contenait 13.10^{14} spins, nous avons mesuré pour un rapport signal/bruit égal à un : $\sigma = 150.10^{12}$ spins/gauss (W = 0,1 mW ; T = 4,2°K ; $\Delta H = 2 \times 4$ Gauss).

Avec 2,2 mg de charbon F_{400} contenant 21.10^{15} spins nous avons mesuré $\sigma = 38.10^{12}$ spins/gauss (W = 1 mW ; T = 77°K ; ΔH = 11 gauss ; S/B = 1).

Ces valeurs qui correspondent à d'autres valeurs connues (spectromètre Microspin à source stabilisée : 72.10^{12} spins/gauss) pour des modulations lentes sont à comparer à celles obtenues couramment dans la bande des 3 cm (de 2 à 10.10^{12} spins/gauss).

A nombre de spins constant, la perte de sensibilité relative est de 10. L'augmentation de H_0 permettait d'espérer une augmentation de signal de 16 fois. La perte relative de sensibilité par rapport à la prévision théorique est donc de 160 fois. Elle peut se décomposer comme suit :

a) un facteur compris entre 5 et 10 qui vient de la mauvaise surtension des cavités à 35 GHz.

b) le bruit des sources, (klystrons haute tension).

c) le bruit des cristaux qui sont d'une technique beaucoup moins évoluée qu'en bande X.

En fait pour un échantillon dont la quantité n'est pas limitée, la perte de sensibilité réelle est augmentée dans le rapport des volumes des échantillons, soit pour la simple homothétie $(4)^3 = 64$.

On augmente encore ce rapport pour des poudres, pour réduire la perturbation toujours importante amenée par la constante diélectrique du porte échantillon. Au total pour un tel échantillon la perte de sensibilité pratique atteint 10^4, sans tenir compte du fait qu'il est possible dans la bande X de placer une bobine de modulation en champ à l'intérieur de la cavité pour conserver de hautes fréquences de modulation, même à basse température.

Les prévisions théoriques de Feher qui trouvait un optimum, pour des échantillons sans limitation de quantité, dans la bande X, sont donc entièrement vérifiées. Nous pensons qu'actuellement ce type de spectroscope est intéressant dans deux cas précis :

a) pour étudier de très petits monocristaux, sans pertes à 35 GHz, qui peuvent être collés directement dans une cavité.

b) pour étudier des phénomènes qui ne sont visibles qu'en champ élevé (anisotropie, relaxation etc.).

4 - TETE DE MESURE POUR BASSES TEMPERATURES -

Le modèle finalement retenu comprend :

a) un tronçon de guide rectangulaire en acier inoxydable de longueur 75 cm qui traverse le couvercle du vase - longueur d'isolement thermique minimum quand le vase est plein d'hélium liquide : 30 cm).

b) une étanchéïté au vide, extérieure au vase et constituée d'un film de Tèflon serré entre des joints toriques par les brides du guide. Le bas du guide et la cavité se remplissent donc d'Hélium liquide.

c) la cavité rectangulaire référencée D décrite au paragraphe II. A. 8.

d) deux bobines de balayage de ϕ 16 mm collées dans une pièce de plexiglas emboîtée sur le guide qui constitue la cavité (figure 3).

e) 3 résistances au carbone destinées à repérer le niveau d'hélium, au-dessus de la cavité, à la partie inférieure et à la partie supérieure du ballon du vase cryogénique.

f) d'une sortie d'axe tournant, étanche par un joint torique, et utilisée actuellement pour le réglage de l'adaptation de la cavité. L'adaptateur est constitué par un fil de cuivre de ϕ 1 mm qui pénètre dans l'iris de couplage par un trou de guidage percé dans la bride du guide à 45° de l'axe. La position de ce fil est définie par la poussée d'un ressort en Inconel (amagnétique, élastique même à 4°K) contre une vis dont la rotation est commandée de l'extérieur du vase.

Les calculs de pertes thermiques pour les différents éléments de la tête sont résumés dans le tableau.

L'impédance thermique d'un conducteur de chaleur est définie par

$$Z = \frac{L}{\lambda S}$$

L longueur
S section
λ conductivité thermique

nous avons pris pour la valeur intégrée de λ entre 300 et 4°K.

Inox $\lambda = 0,1$ W/d°cm Cuivre $\lambda = 12$ W/d°cm

Nylon $\lambda = 0,12$ mW/d°cm Téflon $\lambda = 0,4$ mW/d°cm

L'apport de puissance par conductivité est alors

$$\Delta P = \frac{\Delta \theta}{Z}$$

On se souviendra que 1 watt donne une perte d'hélium liquide de 1 300 cm^3/h. Il faut ajouter au bilan donné par ce tableau, l'énergie rayonnante qui arrive par réflexions successives par le col du vase. Nous l'avons arrêtée dans la tête n° 3 en fixant sur le guide un écran perpendiculaire à l'axe du vase à la hauteur du bas du col. Il est également possible d'améliorer le bilan thermique d'un facteur qui peut atteindre 2 en récupérant les frigories emportées par le gaz froid à l'aide d'ailettes métalliques placées sur la partie haute du guide. Un critère empirique simple pour juger de la qualité de cet échange thermique est d'observer sur quelle distance givrent la tête du vase et le tuyau de récupération d'hélium lors d'un transfert d'hélium.

BILAN THERMIQUE DES TETES

Structure	1 Guide cuivre + coupure therm. par 3 vis nylon.	2 Guide inox circulaire 8 × 10	3 Guide inox rectangulaire e = 0,3
CONDUCTIVITE THERMIQUE			
Pertes du vase mesurées	310 mW		
Guide (2-3) ou vis nylon (1)	72 mW	198	42
Fils des résistances + bobines de balayage (Cu(0,06 + 0,08) mm^2)	0,42 mW + 0,56 mW		
PUISSANCE DEPENSEE DANS L'HELIUM			
U. H. F.	$\leqslant$ 100 mW		
Résistance de mesure de niveau	1,6 mW		
Courant de balayage (sans courants de Foucault)	0,3 mW		

B - MESURE DES LARGEURS DE RAIE

5 - VARIATION DE LA LARGEUR DE RAIE ELECTRONIQUE AVEC LE CHAMP DIRECTEUR - ANISOTROPIE DIAMAGNETIQUE -

Nous avons porté figure 4 nos résultats à 35 GHz (H_o = 12 500 Gauss) que nous avons complétés par des mesures à 10 GHz, 56 et 15,1 MHz (H_o = 3 300, 20 et 5,4 Gauss). La largeur de la raie au maximum de pente ΔH_{MP}, augmente, à température ambiante, avec le champ directeur. Cet effet peut être attribué à l'anisotropie de g qui participe à la largeur de raie et qui est caractérisée par la pente de la courbe $\Delta H_{MP} = f_{(H_o)}$. La valeur maximum de cette anisotropie entre la bande X et la bande Q, est de l'ordre de $\Delta g/g = 6.10^{-4}$ pour le charbon de plus faible H. T. T. : le F_{300}. Elle diminue ensuite régulièrement pour des H. T. T. croissantes et vaut environ 2.10^{-4} pour le F_{600}. Nous pouvons proposer l'explication suivante :

La raie présente une anisotropie de g due au diamagnétisme très anisotrope des macromolécules aromatiques qui constituent le charbon. En ordre de grandeur les champs locaux dûs au diamagnétisme varient de 1,7 à 8 Gauss pour un champ directeur de 12 500 Gauss, expliquent bien l'intervention de cette cause d'élargissement, mais donnent des valeurs un peu plus faibles que celles observées expérimentalement (cf. I.6). La formule $-\overline{\Delta g} = g 4\pi \overline{\chi}$ donne alors une valeur de $\overline{\chi}$.

Cette anisotropie se manifeste au niveau microscopique c'est-à-dire que deux molécules aromatiques (supposées de même nature et douées de spin), voisines dans le charbon, n'ont pas la même orientation par rapport au champ directeur. La correction diamagnétique qu'elles apportent au champ appliqué

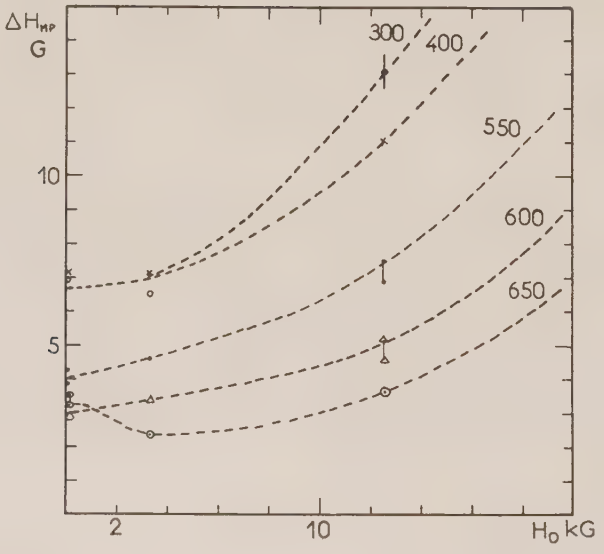

Figure 4 - Largeur au maximum de pente en fonction du champ directeur, pour des charbons de H. T. T. variable. On observe un élargissement dû à l'anisotropie diamagnétique, réduit par l'échange pour les H. T. T. élevées.
Le F_{650} en champ faible montre l'effet "10/3".

à leur électron célibataire, est différente. L'intégration pour tout l'échantillon de toutes ces raies élémentaires donne la largeur de raie observée qui est donc de nature inhomogène. Dans cette largeur un paquet de spins représente la raie obtenue avec toutes les molécules qui ont la même orientation par rapport au champ directeur et qui sont réparties au hasard dans la masse du charbon.

Cette situation est nettement différente de celle obtenue par exemple avec du D.P.P.H. en poudre microcristalline. Dans ce cas, à l'intérieur d'un cristallite, toutes les molécules ont la même orientation (ou quelques valeurs discrètes d'orientation) par rapport au champ directeur. L'anisotropie intervient alors macroscopiquement. Un cristallite constitue un paquet de spins, géométriquement réunis.

Supposons maintenant qu'il y a une interaction entre molécules voisines : c'est ainsi que dans les charbons, en élevant la H.T.T. les molécules voisines se pontent et la délocalisation de l'électron non apparié augmente. L'électron de la molécule A, à une probabilité croissante d'aller sur la molécule B et réciproquement. C'est une image simplifiée de l'interaction d'échange. Les électrons de A et B vont voir une moyenne des corrections diamagnétiques dues aux deux molécules et l'anisotropie qui sépare les signaux donnés par ces deux électrons va diminuer. Ce raisonnement appliqué à toutes les molécules du charbon, pour des électrons de plus en plus délocalisés, montre que l'interaction d'échange réduit l'anisotropie qui sépare les paquets de spins. En généralisant nous en concluons que la largeur des raies des solides amorphes et microscopiquement anisotropes, est réduite par l'échange.

Au contraire dans le D.P.P.H., cité plus haut, l'anisotropie intervient après l'échange, au niveau macroscopique ; si l'échange a pour effet de réduire la largeur de raie d'un cristallite, il n'agit pratiquement pas sur la largeur totale de la raie de poudre obtenue (supposée beaucoup plus large qu'un paquet de spins).

La situation des charbons est tout à fait analogue à celle décrite par Abe... 1954, Bagguley... 1956, Kumagai, et pour lesquelles nous voyons dans des cristaux, l'échange réduire l'anisotropie de g due à deux sites voisins de pulsations de Larmor différent de $d\omega$.

Ce mécanisme est efficace à condition que $d\omega \ll \omega_e$. Pour $d\omega > \omega_e$ c'est-à-dire pour ω_s supérieur à une certaine valeur, la fluctuation d'échange ne "moyenne" plus l'anisotropie (Abragam). Dans nos charbons, pour le F_{300} en bande Q(ΔH_{MP} = 13 gauss), $d\omega$ est de l'ordre de 100.10^6 Rad/sec. La pulsation d'échange la plus élevée atteinte par le F_{650} est de 200.10^6 (Ch. III.12). Nous sommes bien dans la région où apparaît le rétrécissement de l'anisotropie par l'échange. Nous devons donc nous attendre à ce que pour des fréquences de mesure croissantes, l'anisotropie de g soit de moins en moins réduite par l'échange. Nos points de mesure sont situés sur un réseau de courbes $\Delta H_{MP} = f_{(H_o)}$ représenté en pointillé figure 10, où les courbes tendent à devenir des droites parallèles ou confondues pour les champs très élevés ($d\omega > \omega_e$). Ces points correspondent bien à des intersections par des droites H_o = cte dans la région où l'interaction d'échange agit.

Ce modèle rend bien compte de l'élargissement de la raie avec le champ directeur et de la variation de la pente de ces courbes avec l'interaction d'échange. Vers les champs faibles, pour les faibles H.T.T. la largeur tend à devenir constante. Ceci met en évidence des causes de largeur autres que l'anisotropie diamagnétique qui ne sont plus négligeables en-dessous de 3 300

Gauss. Ce résultat est en accord avec le petit nombre de paquets de spins contenus dans la largeur inhomogène : 4 paquets pour le F_{300} à 3 300 Gauss (Theobald).

Nous pouvons nous attendre aussi à ce que ces droites en champ élevé ne soient pas tout à fait parallèles, car l'anisotropie diamagnétique moyenne doit varier un peu avec le degré d'aromatisation et la H. T. T. Des mesures à $\lambda = 1,25$ cm et 4 mm devraient permettre de préciser ce réseau et d'évaluer la variation du degré d'aromatisation en fonction de la H. T. T. sans être gêné par le rétrécissement d'échange.

Il reste à expliquer l'élargissement en champ faible qui ne se produit que pour le F_{650}. Nous sommes alors dans le cas où $\omega_e > \omega_s$. Il en résulte une augmentation du second moment et de la largeur, effet 10/3 (Abragam 1956), dû au fait que l'approximation adiabatique de Van Vleck n'est plus valable.

Il est à noter que l'interaction hyperfine est sans doute aussi très anisotrope dans les molécules aromatiques. Nous pouvons faire exactement les mêmes raisonnements dans ce cas et penser que l'échange réduit l'anisotropie hyperfine (Singer 1963) mais ce type d'élargissement n'a pas de raison de varier avec le champ directeur et ce point est un argument essentiel en faveur d'une largeur due à l'anisotropie diamagnétique. En prolongement à cette discussion nous pensons qu'il doit être possible de vérifier dans le D. P. P. H. polycristallin, que l'anisotropie ne varie pas quand l'échange varie, au moins pour les concentrations élevées puisqu'il s'agit d'anisotropie macroscopique. Pour cela il faut préparer et étudier des poudres microcristallines de solution de D. P. P. H. syncristallisé dans l'hydrazine.

En résumé la largeur en champ très faible ($H_o < 1\,000$ Gauss) est constante et due à l'interaction hyperfine, plus ou moins rétrécie par l'échange (avec éventuellement un effet 10/3 pour les fréquences d'échange les plus élevées).

La largeur en champ moyen (de 1 000 à 10 000 Gauss) augmente par une courbe dont la pente est due à l'anisotropie diamagnétique plus ou moins rétrécie suivant la valeur de la fréquence d'échange. La largeur en champ très élevé tend à augmenter linéairement en champ, avec une pente qui ne dépend plus que de l'anisotropie diamagnétique et peut servir à une évaluation du degré d'aromatisation.

Nous pouvons espérer déduire de ce réseau quand il sera complètement précisé : (pour chaque charbon).

1/ l'anisotropie de g moyenne.

2/ la valeur de ω_e donnée par la région de courbure en champ moyen ;

6 - VARIATION DE LA LARGEUR DE RAIE ELECTRONIQUE AVEC LE NOMBRE DE CENTRES -

Les résultats à température ambiante sont portés en fonction du logarithme de la concentration N_s sur la figure 5 qui les compare à ceux que nous avons obtenus en bande X.

Nous avons également porté les valeurs de la largeur dipolaire théorique, calculée en supposant les spins électroniques répartis de façon homogène dans une poudre cubique et la forme de raie Gaussienne. Alors :

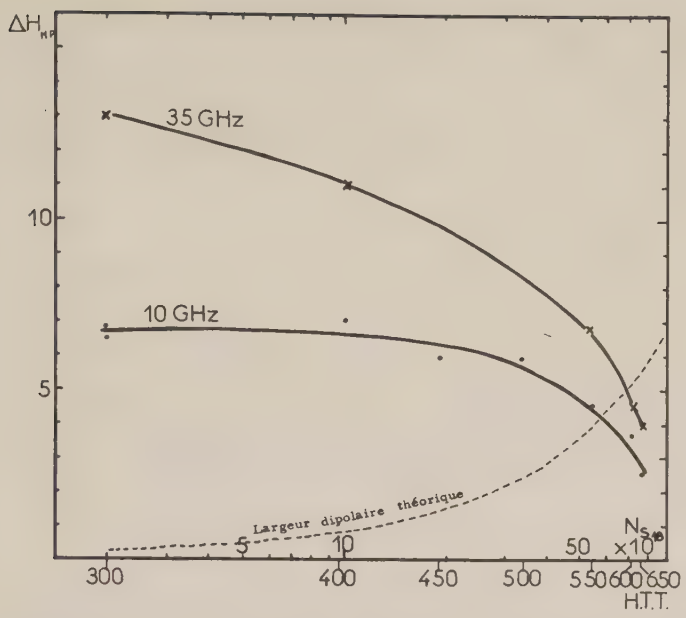

Figure 5 - R.P.E. : Largeur au maximum de pente en fonction du nombre de centres électroniques N_s : on observe que le rétrécissement dû à l'échange, commence plus tôt à 35 GHz.

$$\Delta H_{MP} = 2\sqrt{< H^2 >} = 2 . \sqrt{5,1} . g . N_s \sqrt{S(S+1)} = 7,26 . 10^{-20} N_s$$

Nous voyons nettement :

1/ le rétrécissement d'échange quand N_s augmente.

2/ l'augmentation de l'effet d'anisotropie pour les faibles H.T.T. qui empêche, à 35 GHz, la largeur de la R.P.E. de devenir indépendante de la concentration comme cela se produit à 10 GHz (région des faibles concentrations). En effet les valeurs $d\omega$ qui séparent les composantes d'anisotropie sont plus élevées à 35 GHz qu'à 10 GHz et la condition $d\omega \sim \omega_e$ est remplie pour des concentrations électroniques N_s plus petites. Le rétrécissement par échange est donc plus précoce à 35 GHz conformément aux courbes relevées.

7 - VARIATION DE LA LARGEUR DE RAIE ELECTRONIQUE AVEC LA TEMPERATURE -

Nous n'observons pas dans la bande Q, de variation significative de la largeur de raie dans l'intervalle 4-300°K pour le F_{400}. Ceci est en accord avec un élargissement de la raie dû à l'anisotropie diamagnétique. Nous avons porté (figure 6) en fonction de la température, la largeur de raie au maximum de pente, pour le F_{400} dans la bande des 35 GHz, que nous comparons aux variations de largeur de raie, relevées à 10 GHz sur les mêmes charbons (Fourrier) et à celles mesurées sur un monocristal de D.P.P.H. (donc sans effet d'anisotropie) et sur la poudre (Singer... 1953, 1955).

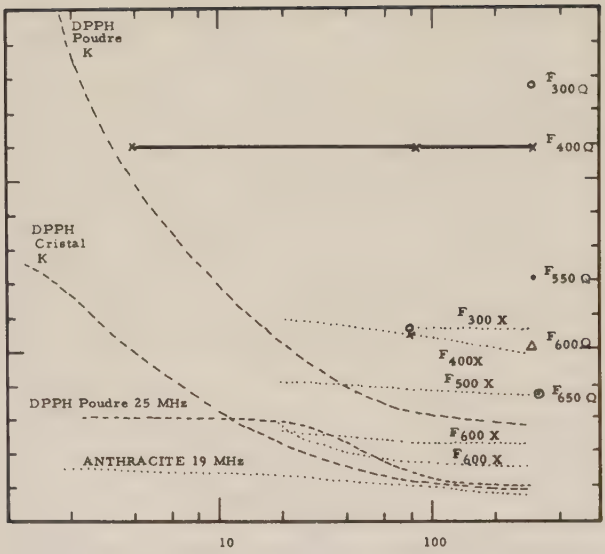

Figure 6 - R.P.E. : Variation de la largeur avec la température. 35 GHz ; F_{400} : pas de variation. A comparer à Faulquemont 10 GHz : léger élargissement pour les charbons avec échange. D.P.P.H. ; 24 GHz : fort élargissement à basse température. L'effet semble réduit pour les mesures en champ faible (D.P.P.H. 25 MHz, Anthracite 19 MHz).

La comparaison de ces courbes montre que :

1/ Il y a une cause d'élargissement à basse température pour le D.P.P.H. concentré qui agit sur le monocristal et sur la poudre.

2/ Un élargissement analogue est visible sur les charbons quand leur raie est suffisamment rétrécie par échange (à 10 GHz).

3/ Cet élargissement est de plus en plus masqué dans les charbons quand apparaissent d'autres causes d'élargissement microscopiques, c'est-à-dire :

- interaction hyperfine pour les faibles H.T.T. (10 GHz).
- anisotropie de g (35 GHz).

ou bien il n'apparaît que quand il y a déjà eu un rétrécissement par échange.

Si l'anisotropie diamagnétique est bien l'origine de la largeur, nous devons trouver une largeur de raie indépendante de la température. Ceci est vérifié pour tous les charbons jusqu'à F_{600}, et pour le D.P.P.H. au-dessus de 77°K. Mais à plus basse température et pour les raies rétrécies par échange nous devons rechercher une autre cause d'élargissement variable avec la température, qui agisse à la fois sur le monocristal, la poudre cristalline et le solide amorphe.

Nous retenons l'hypothèse qu'il s'agit d'un élargissement dû au fait que les conditions $\hbar\omega_e \ll kT$ et $\hbar\omega_s \ll kT$, imposées dans le calcul des moments (Van Vleck, Kubo et Tomita) pour pouvoir supposer que la matrice densité $\rho = 1$, ne sont plus vérifiées (hypothèse de la température infinie ou de tous

les niveaux également peuplés). L'élargissement observé est alors une simple diminution du rétrécissement d'échange par une contribution des termes négligés (termes C, D, E, F, de l'opérateur dipolaire). Cette hypothèse explique la diminution de cette cause d'élargissement quand ω_e diminue, visible sur les courbes du charbon à 10 GHz.

Les valeurs numériques sont les suivantes :

	$h\omega_s$	$h\omega_e$	kT à 20°K	kT à 1,25°K
D. P. P. H. 25 GHz	$1,6.10^{-16}$	$\sim 1,3.10^{-16}$	27.10^{-16}	$1,7.10^{-16}$
F_{600} 10 GHz	$0,7.10^{-16}$	2.10^{-19}		

Dans le cas des charbons la valeur de $\hbar\omega_e$ calculée par la méthode d'Anderson (cf. III. 12) paraît un peu faible pour justifier à elle seule l'apparition de l'élargissement. Nous devons donc :

- soit l'imputer à la relation $\hbar\omega_s \sim kT$.

- soit penser que la fréquence d'échange du F_{600} a une valeur plus élevée que ne le prévoit le calcul d'Anderson.

Nous devons aussi remarquer que pour ω_s petit, le D. P. P. H. à 25 MHz (Singer... 1953) et l'anthracite à 19 MHz (Van Gervan 1956) donnent des élargissements thermiques plus faibles, bien que l'élargissement commence dans la même gamme de température que pour ω_s élevé.

Pour mieux éprouver cette hypothèse et séparer les variables ω_s et ω_e, il faudra mesurer les variations thermiques de la largeur du D. P. P. H. et de quelques charbons rétrécis par échange pour diverses valeurs du champ directeur. Il sera intéressant d'observer si la structure hyperfine du D.P. P. H. et l'anisotropie diamagnétique du charbon réapparaissent à basse température (Hamilton...) ou de relier cet élargissement à un antiferromagnétisme éventuel).

L'aspect théorique du problème c'est-à-dire le calcul du 2e et du 4e moment en tenant compte des nombres d'occupation des niveaux commence à être étudié (LEE, OPECHOWSKI, Mac MILLAN... 1960, 1961). En attendant qu'il soit possible de séparer les variables $\frac{\omega_s}{T}$ et $\frac{\omega_e}{T}$ il nous semble que c'est la courbe $\Delta H = f(\log T)$ qui est la plus représentative de ce phénomène.

C - MESURES DE SATURATION DE LA R.P.E.

8 - METHODE DE MESURE DU TEMPS DE RELAXATION T_1 A 35 GHz -

L'étude la plus précise a été faite pour le Faulquemont 400° en plaçant la poudre de charbon dans un petit tube de tèflon collé sur le piston d'accord de la cavité résonnante. Nous étions alors obligé de procéder au dégazage de l'échantillon à l'intérieur même de la cavité. Mais nous étions assurés

d'avoir placé l'échantillon dans une région où le champ magnétique H_1 est maximum.

Nous avons alors tracé les courbes $A = f(H_1)$ en portant simplement au lieu de l'amplitude du signal Y, l'amplitude entre pointes de la dérivée de l'absorption A. La raie ne se déforme pas de façon visible lorsqu'on la sature par des puissances élevées aux hyperfréquences. On reconnaît là un des caractères de la saturation d'une raie de largeur inhomogène.

Les courbes de saturation obtenues pour le Faulquemont 400°C (figure 7) montrent le début d'une décroissance très lente après un maximum aplati. Cette forme correspond bien à une raie inhomogène contenant un petit nombre de paquets de spins.

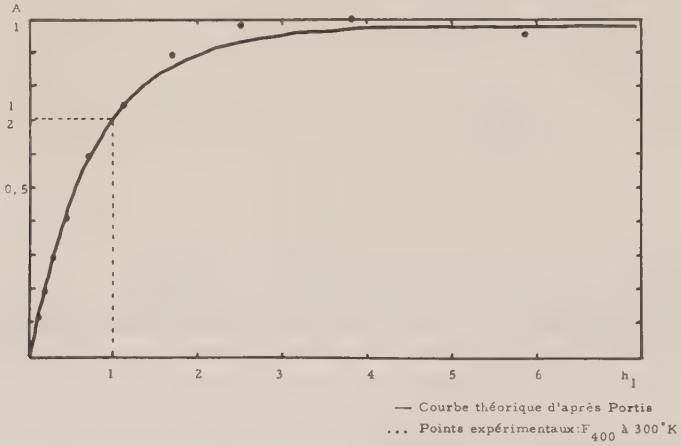

Figure 7 - R.P.E. : Comparaison entre la courbe de saturation théorique pour une raie très inhomogène (trait plein) et les points obtenus en saturant la R.P.E. du charbon F_{400} à 35 GHz et 300° K.

Dans une première approximation, nous les avons exploitées en utilisant les formules établies par Portis pour une raie inhomogène pure. Si nous admettons que le temps de relaxation spin-spin homogène T_2 ne varie pas de 3 300 à 12 500 Gauss, la largeur homogène du paquet de spins vaut (Théobald-Fourrier) $\Delta_{MP} = 19,2.10^6$ Rad/sec ou 1,1 Gauss, en le supposant Lorentzien. Le nombre de paquets de spins contenus dans la largeur inhomogène mesurée dans la bande des 35 GHz vaut alors :

$\frac{\Delta H}{\delta H} = 10$. Il est donc nettement plus justifié qu'en bande X $\left(\frac{\Delta H}{\delta H} = 4\right)$ de considérer la raie comme complètement inhomogène et d'exploiter les courbes de saturation dans le formalisme de Portis.

Nous obtenons le champ tournant $H_{1/2}$ qui donne la demi-saturation soit $\gamma^2 H_{1/2}^2 T_1 T_2 = 1$, en prenant le point pour lequel l'amplitude de l'absorption est égale à l'amplitude maximum divisée par $\sqrt{2}$. Nous obtenons ainsi la valeur de $T_1 T_2$, et connaissant T_2 par les mesures en bande X, la valeur de T_1.

Pour juger de l'incertitude que comporte cette méthode, nous avons transformé la courbe obtenue pour le F_{400} à température ambiante par une double affinité en Ox et Oy de façon à ramener le point : $h_1 = \frac{H_1}{H_{1/2}} = 1$,

$A = A_{max}/\sqrt{2}$ dans sa position théorique en coordonnées réduites. La comparaison de la courbe ainsi obtenue avec la courbe théorique qui résulte du formalisme de Portis montre qu'entre $h_1 = 0$ et $h_1 = 1$, il n'y a aucun écart significatif.

Dans la région $h_1 = 2$, l'écart sur l'amplitude est d'environ 5 %. Si nous admettons qu'elle traduit une erreur de 5 % sur la mesure de A_{max}, donc sur la détermination de $A_{max}/\sqrt{2}$ elle se répercute par une erreur du même ordre sur la détermination de $h_1 = 1$. La cause d'erreur ainsi introduite est nettement inférieure à celle qui résulte de l'incertitude qui vient du calcul de H_1 et qui affecte l'étalonnage de tout l'axe des abscisses.

9 - RESULTATS DES MESURES DE SATURATION A 35 GHz -

Ils sont réunis dans le tableau ci-dessous :

T°K	$H_{1/2}$ G	$T_1 T_2$ s^2	T_1 (pour $T_2 = 6.10^{-8}$ sec)
300	58.10^{-3}	10^{-12}	17 µs
77	22.10^{-3}	$8,1.10^{-12}$	130 µs
4,2	21.10^{-3}	$7,3.10^{-12}$	120 µs
2,5	22.10^{-3}	$8,1.10^{-12}$	130 µs

Nous avons achevé le calcul de T_1 en prenant $T_2 = 6.10^{-8}$ sec d'après Théobald. Il ne faut pas être trop optimiste pour la précision réelle sur l'évaluation de $H_{1/2}$ estimée (20 %). Mais la forme de la variation de T_1 avec T est connue avec plus de précision que la valeur absolue de T_1.

Il est très caractéristique que ce temps de relaxation augmente de 300 à 77°K et ne varie plus à basse température. Nous sommes en présence d'un mécanisme de relaxation peu sensible à la température ce qui est assez peu fréquent. Nous pouvons y voir l'intervention de l'énergie d'échange qui agit comme thermostat.

10 - COMPARAISON AUX AUTRES RESULTATS CONNUS -

Nous avons porté sur la même figure (8 et 9) nos mesures et les autres résultats connus (en bande X) sur ces charbons et sur d'autres radicaux aromatiques. Il faut tout d'abord remarquer que les valeurs de T_2 qui ont été établies à partir de la largeur de raie (Théobald) sont systématiquement trop petites puisque la vraie largeur est cachée par l'anisotropie diamagnétique. Si ensuite T_1 a été obtenu à partir des mesures de $T_1 T_2$ par saturation, T_1 est donc connu par excès. Ce défaut tend à s'amenuiser quand la H. T. T. augmente et que l'échange réduit la largeur d'anisotropie. Il y a en plus une petite correction due au fait que les auteurs supposent toujours une forme constante à la raie alors que celle-ci passe de Gaussienne à Lorentzienne quand la H. T. T. passe de 300 à 650°C ce qui modifie la relation entre la largeur et le T_2.

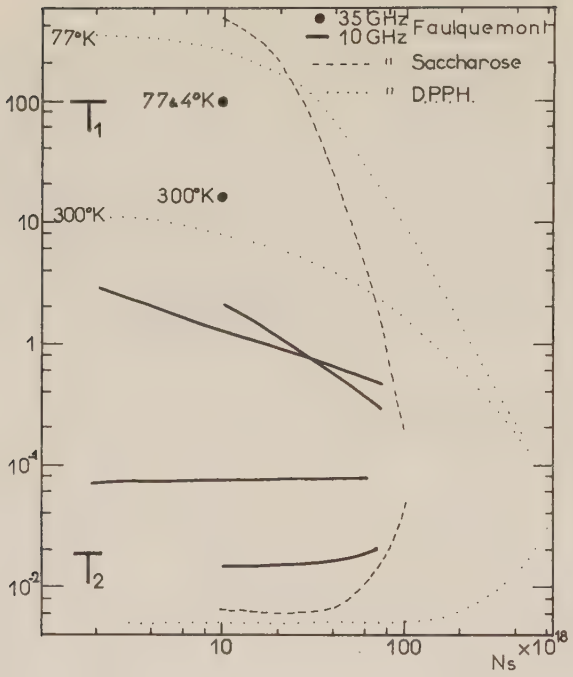

Figure 8 - R.P.E. : Variation de T_1, T_2 avec N_s - Comparaison des différents résultats connus et de nos mesures. Les charbons de saccharose montrent une dépendance particulièrement forte.

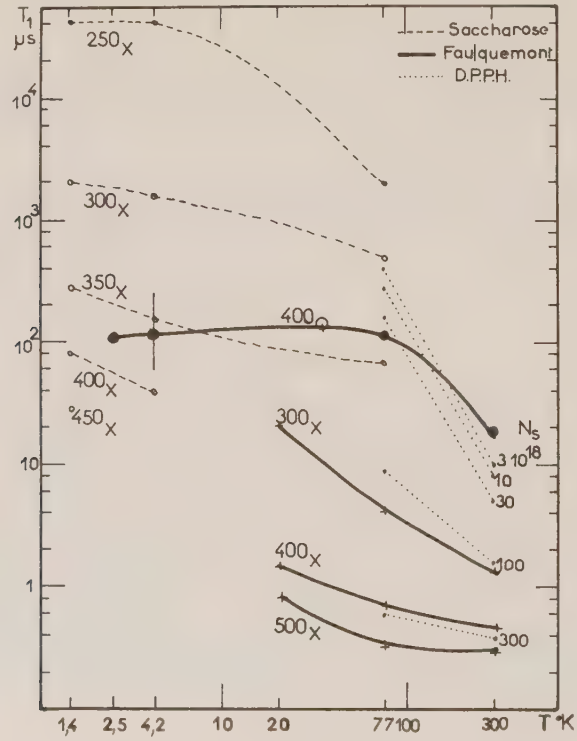

Figure 9 - R.P.E. : Variation de T_1 avec la température. Nous observons une indépendance presque complète pour les basses températures.

Nous voyons que T_1 augmente sensiblement quand le champ directeur passe de 3 300 à 12 500 Gauss. Cette augmentation est prévue dans le modèle du réservoir d'échange étudié par Goldsbourough, Mandel et Pake ; si T_{1a} est le temps de relaxation spin-échange, et T_{1b} le temps échange-réseau, nous devons vérifier simultanément les deux relations :

$$\frac{1}{T_{1a}} \simeq \frac{1}{T_2} \exp\left(-\frac{f_z^2}{f_e^2}\right)$$

$$T_{1s} = T_{1a} + \left(\frac{f_z}{f_e}\right)^2 T_{1b}$$

en supposant entre les températures de spins la relation : $\theta_g \# \theta_z$ dans lesquelles T_{1a}, T_{1b} et f_e sont inconnues. Nous pouvons éliminer T_{1a}, garder une relation $T_{1b} = F_{(f_e)}$ et écrire que T_{1b} a la même valeur à 3 300 et 12 500 Gauss. Nous en déduisons la formule approchée :

$$T_{1X} - \frac{T_{1Q}}{12} \# -\frac{T_2}{12} \exp 12 \left(\frac{f_X}{f_E}\right)^2$$

Avec $T_{1X} = 1$ µsec, $T_2 = 6.10^{-2}$ µsec (Théobald) et notre mesure $T_{1Q} = 17$ µsec il vient $f_e = 8.10^{10}$ Hz.

Cette valeur est nettement plus élevée que celle obtenue à partir du rétrécissement de la R.P.E. ($f_e = 3.10^5$ Hz).

Les conditions requises dans Goldsbourough... pour appliquer ce calcul, $k\theta_z > 2\beta H_o$ et $k\theta_e > J$ sont bien réalisées mais il est vraisemblable que la capacité du système d'échange est trop faible, dans le cas du F_{400}, pour que les raisonnements qui conduisent aux équations 1 (Kubo, Tomita 1954, équation 36) et 2 soient justifiés.

La vérification de ces formules sur des charbons avec une fréquence d'échange plus élevée (F_{600} et F_{650}) sera sans doute meilleure mais elle nécessite l'utilisation d'un champ H_1 plus élevé, à cause du T_{1s} plus court, ou d'une mesure directe, en impulsions par recroissance du signal d'absorption.

CHAPITRE III

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE SUR LES PROTONS DES CHARBONS

A - PRINCIPE ET METHODE DE MESURE

GENERALITES -

La raie de R. M. N. des protons propres des charbons est une raie large de solide (de 3 à 8 Gauss) peu intense correspondant à environ 10^{22} protons/g. Elle a été observée en 1958 par Madame Jacubowicz et Abragam, Landesman et Winter qui ont vérifié la présence d'un effet solide. Becherer en 1960 a étudié un charbon de saccharose et signalé la forme triangulaire de la raie et observé des effets de température. Avant de pouvoir atteindre les paramètres les plus intéressants qui agissent sur la largeur de raie ; il a fallu expliquer et faire disparaître quelques effets secondaires tels que la raie des gaz adsorbés ou l'effet de l'oxygène.

1 - RESONANCE NUCLEAIRE DANS LES MILIEUX PARAMAGNETIQUES : CAS GENERAL -

Dans le cas de centres paramagnétiques dilués, il n'est pas tenu compte de l'interaction entre centres paramagnétiques et on trouve par exemple que la probabilité de relaxation nucléaire $1/T_{1I}$ (Abragam, de Gennes) est proportionnelle à la concentration en centres N_s.

Pour une concentration suffisamment élevée, l'interaction d'échange apparaît entre les spins électroniques et la proportionnalité n'est plus vérifiée. Il y a plusieurs effets :

1/ l'échange $\hbar k \vec{S}_1 . \vec{S}_2$ donne naissance à de nouvelles fluctuations du champ local électronique de fréquence $\frac{1}{\tau} \sim k$, en plus de celles dues à la précession, la relaxation et l'agitation thermique. Sous réserve d'une comparaison de ces fréquences avec la fréquence d'interaction, il en résulte un effet de moyenne sur le champ électronique vu par les noyaux avec la condition $A\tau \ll 1$. Si l'élargissement de la R. M. N. dû aux électrons était notable, l'échange produit un rétrécissement de la raie (Shulman 1957, 1959. Abragam 1961 p. 197). La largeur de raie nucléaire est de l'ordre de $A^2 \tau$. Par exemple pour le charbon F_{650} :

$1/\tau = 220.10^6$ et $A = 6.10^6$ entraînant $A\tau = 0,03$ et $A^2 \tau = 1,5.10^5$ Hz soient 6 Gauss qui est bien de l'ordre des largeurs mesurées.

2/ L'interaction d'échange apparaît quand les orbitales des centres électroniques viennent au contact. D'une part l'apport de nouveaux centres améliore peu la relaxation nucléaire puisque tous les noyaux sont déjà relaxés directement par des centres électroniques. Seule intervient alors la diminution de T_{1S} qui résulte de l'effet de réservoir de l'échange. Mais d'autre part les champs appliqués par deux centres électroniques voisins sur des noyaux ne sont plus indépendants comme dans le cas de centres dilués. L'échange entraîne une corrélation entre les basculements des spins électroniques qui relaxent moins efficacement les noyaux. Les temps nucléaires T_{1I} et T_{2I} vont calquer la modification de T_{1S} et T_{2S} sous l'influence de l'échange.

3/ L'existence d'une corrélation entre les spins permet de prévoir un déplacement δ de la fréquence de résonance en plus du déplacement paramagnétique.

Timerov et Valiev ont traité le problème suivant la méthode théorique de Kubo et Tomita (1953-1954, Kucheryavenko). Nous développons leur calcul dans le cas d'un solide.

La forme de la raie d'absorption $I(\omega)$ est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation $G(t)$ de la composante du moment magnétique M_x, parallèle à la direction du champ magnétique alternatif.

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G(t)\, e^{-i\omega t}\, dt \qquad (1)$$

$$G(t) = \langle (M_x(t)\ M_x(o)) \rangle \qquad (2)$$

valeur moyenne du produit.

Dans l'hypothèse $\hbar\,\omega_e \ll kT$, $\hbar\,\omega_S \ll kT$ on peut supposer que la matrice densité est :

$$\rho = \frac{1}{(2I+1)^{N_I}\ (2S+1)^{N_S}}$$

et obtenir $M_x(t) = \exp.\ (it\ \mathcal{H}/\hbar)\ M_x \exp\ (it\ \mathcal{H}/\hbar)$

où $\mathcal{H}$ est l'hamiltonien du système sans le champ alternatif.

Il contient :

l'énergie Zeeman des spins nucléaires : $\mathcal{H}_Z^I = \gamma_I\, H_o \sum_k I_k^Z$

" " " électroniques : $\mathcal{H}_Z^S = \gamma_S\, H_o \sum_l S_l^Z$

l'énergie d'interaction des noyaux et des électrons :

$$\mathcal{H}_{IS} = \gamma_I\, \gamma_S \sum_{k>1} r_{kl}^{-3} \left[I_k\, S_l - 3\, r_{kl}^{-2} (I_k\, r_{kl})\ (S_k\, r_{kl})\right] + \hbar \sum_{k>1} A_{kl}\, I_k\, S_l$$

l'énergie d'interaction d'échange des électrons entre eux :

$$\mathcal{H}_e = \hbar \sum_{i>j} J_{ij}{}_{(r_{ij})}\ S_i\, S_j$$

l'énergie cinétique du système : $\mathcal{H}_K$

l'énergie d'interaction spin orbite : $\mathcal{H}_{SK}$

Nous divisons l'hamiltonien en 3 parties

l'énergie des noyaux $\mathcal{H}_I = \mathcal{H}_Z^I$

l'énergie des électrons $\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_Z^S + \mathcal{H}_{SK} + \mathcal{H}_K + \mathcal{H}_e$

l'énergie d'interaction $\mathcal{H}' = \mathcal{H}_{IS}$ qui est considérée comme la perturbation.

Ces termes satisfont aux relations de commutation :

$$[\mathcal{H}_I , \mathcal{H}_S] = 0 \qquad [\mathcal{H}_S , M_S] = 0$$

La solution de l'équation d'Heisenberg

$$i\hbar M_x = [M_x(t), \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_S + \mathcal{H}']$$

est portée dans l'équation (2) ce qui donne les premiers termes de la série : $G(t) = \sum G_n(t)$.

$$G_0(t) = \frac{1}{6} N_I \gamma_I^2 I(I+1) [e^{i\omega_I t} + C.C.]$$

$$G_1(t) = 0$$

$$G_2(t) = -\frac{1}{6} N_I \gamma_I^2 I(I+1) \left[e^{i\omega_I t} \times \sum_\gamma \sigma_\gamma^2 \int_o^t d\tau (t-\tau)\, e^{i\omega_\gamma \tau} f_\gamma(\tau) + C.C. \right]$$

où σ_γ^2 est la contribution au second moment due à chacun des termes $\mathcal{H}'_\gamma$ de l'interaction $\mathcal{H}_{IS} = \sum_\gamma \mathcal{H}_\gamma$ (contributions additives)

$f_\gamma(\tau)$ est la fonction de corrélation pour les quantités $\mathcal{H}'_\gamma(\tau)$ qui varient dans le temps sous l'influence de $\mathcal{H}_2$ (mouvement)

$G_o(t)$ décrit le mouvement de l'aimantation nucléaire non perturbée.

Nous supposons que les variations dans le temps de l'énergie d'échange

$$\mathcal{H}_e(\tau) = \exp(i\tau\, \mathcal{H}_K/\hbar)\, \mathcal{H}_e \exp(-i\tau\, \mathcal{H}_K/\hbar)$$

sous l'influence du mouvement thermique sont caractérisées par un temps de corrélation τ_e

$$\mathcal{H}_e(t) \,.\, \mathcal{H}_e(o) = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_e}\right)$$

Nous limitons le calcul qui suit au cas des solides qui correspond à une faible modulation des interactions d'échange, hyperfine et dipolaire par le mouvement. Le temps de relaxation nucléaire spin-spin en l'absence de perturbation satisfait à : $T_{2I}^o \ll \tau_e , \tau$.

La fonction de corrélation prend alors la forme :

$$G_2(t) = \text{Cte} \times \exp\left[i\omega_I t - t \sum_{\gamma,\beta} \sigma^2_{\gamma\beta} \int_0^\infty \exp\left\{ -\tau\ T_\beta^{-1} - i(\gamma\omega_I + \beta\omega_s) - \frac{\tau^2\ \omega_e^2}{2} \right\} d\tau \right] + \text{Complexe conjugué}$$

l'indice $\beta = 0, \pm 1$ se rapporte aux termes fonctions du temps de la forme $\exp(i\beta\omega_s\tau)$ qui viennent de $\mathcal{H}_z^s$ et peuvent être liés à

$$T_\beta \begin{cases} = T_1 & \text{si } \beta = 0 \\ = T_2 & \text{si } \beta = \pm 1 \end{cases}$$

l'indice $\alpha = 1$ se rapporte à l'interaction dipolaire

$\alpha = 2$ " " " " hyperfine.

Les différents termes de cette somme à 3 coefficients sont donnés dans le tableau ci-après :

γ , β	$\sigma^2_{\gamma\beta,1}$	$\sigma^2_{\gamma\beta,2}$
0 0	$\frac{1}{3}$ S(S + 1) σ^2_{IS}	$\frac{1}{3}$ S(S + 1) $<A^2>$
0 1	$\frac{1}{4}$ S(S + 1) σ^2_{IS}	0
0 -1	$\frac{1}{4}$ S(S + 1) σ^2_{IS}	0
1 0	$\frac{1}{4}$ S(S + 1) σ^2_{IS}	0
1 1	$\frac{1}{2}$ S(S + 1) σ^2_{IS}	0
-1 -1	$\frac{1}{12}$ S(S + 1) σ^2_{IS}	$\frac{1}{3}$ S(S + 1) $<A^2>$

Les propriétés de résonance et relaxation nucléaires sont déterminées par les mouvements d'échange et de relaxation dans le système de spins électroniques.

La raie d'absorption nucléaire a une forme de Lorentz au voisinage de son maximum.

Nous obtenons les 3 formules générales :

Demi-largeur

$$\frac{1}{2}\ \Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\ \frac{1}{\omega_e} \sum_{\gamma=0,1} \sum_{\beta=0,\pm1} \sigma^2_{\gamma\beta}\ \mathcal{R}e[L(Z_{\gamma\beta})]$$

Déplacement

$$\delta = -\sqrt{\frac{\pi}{2}}\ \frac{1}{\omega_e} \sum_{\gamma=0,1} \sum_{\beta=0,\pm1} \sigma^2_{\gamma\beta}\ \mathcal{I}m[L(Z_{\gamma\beta})] \qquad \text{avec } |\gamma| + |\beta| \neq 0$$

Relaxation

$$\frac{1}{T_1} = 2\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{\omega_e}\sum_{\gamma=\pm1}\sum_{\beta=0,\pm1}\sigma^2_{\gamma\beta}\,\mathcal{R}e[L(Z_{\gamma\beta})]$$

ou $$L(Z) = e^{-Z^2}\left(1 - \frac{2i}{\sqrt{\pi}}\int_o^Z e^{x^2_{(Z)}}\,dx\right) = e^{-Z^2} - i\,\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,W_{(Z)}$$

et $$Z_{\gamma\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\omega_e}\,(\gamma\omega_I + \beta\omega_S - iT_\beta^{-1}),\quad W_{(Z)} = e^{-Z^2}\int_o^Z e^{x^2}\,dx$$

Nous discutons ces formules dans différents cas :

Si $T_\beta = T_{1S}$, T_{2S} sont assez longs ($\sim 10^{-7}$, 10^{-8} sec, vérifié pour les charbons) pour que $\frac{1}{T_\beta} \ll \omega_S$ la partie imaginaire de $Z_{\gamma\beta}$ peut être négligée si $\beta \neq 0$.

CAS DE L'ECHANGE FORT.

Prenons en plus la condition $T_\beta . \omega_e \gg 1$

Nous trouvons

Demi-largeur

$$\frac{1}{2}\,\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{\omega_e}\left[\sigma^2_{00} + \sigma^2_{10} + \sum_{\gamma=0,1}\sum_{\beta=\pm1}\sigma^2_{\gamma\beta}\,\exp\left[-\frac{(\gamma\omega_I + \beta\omega_S)^2}{2\omega_e^2}\right]\right]$$

analogue aux formules établies par Kubo et Tomita en R.P.E.

Déplacement

$$-\delta = \sqrt{2}\omega_e\sum_{\gamma=0,1}\sum_{\beta=\pm1}\sigma^2_{\gamma\beta}\,W\left(\frac{\gamma\omega_I + \beta\omega_S}{\sqrt{2}\omega_e}\right)$$

N.B. A cause de la condition $\hbar\omega \ll kT$ initiale, il faut ajouter le déplacement paramagnétique.

Relaxation

$$\frac{1}{T_{1I}} = 2\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{\omega_e}\left[\sigma^2_{10} + \sigma^2_{11}\,\exp\left[-\frac{(\omega_I + \omega_S)^2}{2\omega_e^2}\right] + \sigma^2_{1-1}\,\exp\left[-\frac{(\omega_I - \omega_S)^2}{2\omega_e^2}\right]\right]$$

Nous détaillons le calcul en utilisant le tableau des valeurs de $\sigma^2_{\gamma\beta}$, en négligeant ω_I devant ω_S et en prenant les moyennes pour des distributions isotropes

$$\hbar^2\,\sigma^E_{IS} = \frac{4}{5}\,\gamma_I^2\,\gamma_S^2\sum_l < r_{kl}^{-6} >$$

$$< A^2 > = N_I^{-1}\sum_{kl}|A_{kl}|^2$$

$$\omega_e^2 = \frac{2}{3}\,N_S^{-1}\sum_{i+j}J_{ij}^2\,S(S+1)$$

ce qui donne :

Demi-largeur

$$\frac{1}{2}\,\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\omega_e}\left[B + C\,\exp\left(-\frac{\omega_S^2}{2\omega_e^2}\right)\right]$$

avec $$B = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,S(S+1)\left[\frac{7}{12}\,\sigma_{IS}^2 + \frac{1}{3}\,<A^2>\right]$$

$$C = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,S(S+1)\left[\frac{13}{12}\,\sigma_{IS}^2 + \frac{1}{3}\,<A^2>\right] = B + \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,S(S+1)\,\frac{\sigma_{IS}^2}{2}$$

Déplacement

La variable $Z = \pm\frac{\omega_S}{2\omega_e}$ entraîne un signe ± pour $W_{(Z)}$ d'après la définition de $W_{(Z)}$

$$-\delta = \sqrt{2}\,\frac{1}{\omega_e}\,S(S+1)\left[\frac{5}{12}\,\sigma_{IS}^2 - \frac{1}{3}\,<A^2>\right] e^{-Z^2}\int_0^Z e^{x^2}\,dx$$

qui est maximum pour

$$Z = \frac{\omega_S}{\sqrt{2}\,\omega_e} = 0,925$$

L'intégration doit être faite par approximation. Cette fonction est calculable à la machine et vient d'être tabulée.

Relaxation

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{\omega_e}\left[D + E\,\exp\left(-\frac{\omega_S^2}{2\omega_e^2}\right)\right]$$

avec $$D = \sqrt{2}\pi\,S(S+1) \times \frac{1}{4}\,\sigma_{IS}^2$$

$$E = \sqrt{2}\pi\,S(S+1)\left(\frac{7}{12}\,\sigma_{IS}^2 + \frac{1}{3}\,<A^2>\right)$$

$$= \frac{7}{3}\,D + \sqrt{2\pi}\,S(S+1) \times \frac{1}{3}\,<A^2>$$

Ce calcul donne les formules limites suivantes :

CAS D'ECHANGE TRES FORT.

$$T_\beta^{-1} \ll \omega_e \quad \text{et} \quad \omega_S \text{ faible}$$

$$\frac{1}{2}\,\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{T_1} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{\omega_e}\,S(S+1)\left[\frac{5}{3}\,\sigma_{IS}^2 + \frac{1}{3}\,<A^2>\right] \quad \text{(Moryia-Winter)}$$

CAS DE CHAMP DIRECTEUR TRES FAIBLE.

$$T_\beta^{-1} \gg |\gamma\,\omega_I + \beta\,\omega_S|$$

on prend

$$Z_{\gamma\beta} = \frac{-i}{\sqrt{2}\,\omega_e\,T_\beta} \qquad L(Z_{\gamma\beta}) \text{ est réel}$$

$\delta = 0$

$$\frac{1}{2}\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{S(S+1)}{\omega_e}\left\{\left(\frac{7}{12}\,\sigma_{IS}^2 + \frac{1}{3}\,<A^2>\right) e^{u^2} \times \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_o^u e^{-x^2}\,dx\right)\right.$$

$$\left. + \left(\frac{13}{12}\,\sigma_{IS}^2 + \frac{1}{3}\,<A^2>\right) e^{v^2}\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_o^v e^{-x^2}\,dx\right)\right\}$$

La largeur ne dépend pas du champ mais varie avec la concentration :

$$u = \frac{1}{\sqrt{2}\,T_1\,\omega_e} \qquad v = \frac{1}{\sqrt{2}\,T_2\,\omega_e}$$

$$\frac{1}{T_1} = \sqrt{2}\pi\,\frac{S(S+1)}{\omega_e}\left[\frac{1}{4}\,\sigma_{IS}^2\,L\left(\frac{-i}{\sqrt{2}\,T_1\,\omega_e}\right) + \left(\frac{7}{12}\,\sigma_{IS}^2 + \frac{1}{3}\,<A^2>\right) L\left(\frac{-i}{T_2\,\sqrt{2}\,\omega_e}\right)\right]$$

CAS DE L'ECHANGE FAIBLE.

$$\frac{1}{2}\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = S(S+1)\,\sigma_{IS}^2\left[T_1\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{4}\,\frac{1}{1+\omega_I^2\,T_1^2}\right) + T_2\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{1+\omega_S^2\,T_2^2} + \frac{1}{2}\,\frac{1}{1+(\omega_S+\omega_I)^2\,T_2^2}\right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{1}{12}\,\frac{1}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\,T_2^2}\right)\right] + \frac{1}{3}\,S(S+1)\,<A^2>\left[T_1 + \frac{T_2}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\,T_2^2}\right]$$

$$-\delta = S(S+1)\left[\sigma_{IS}^2\left(\frac{1}{2\omega_I} + \frac{7}{12\omega_S}\right) + \frac{1}{3}\,<A^2>\frac{1}{\omega_S}\right]$$

$$\frac{1}{T_{1I}} = 2S(S+1)\left[\frac{1}{4}\,\frac{1}{\omega_I^2\,T_1}\,\sigma_{IS}^2 + \frac{1}{3}\,\frac{1}{\omega_S^2\,T_2}\,<A^2>\right]$$

On retrouve les formules classiques : pour les centres dilués :

$$T_{1I} \sim H_o^2$$

(Abragam 1961 - Bloembergen Poindexter)

Nous donnons figure 10 l'aspect des variations obtenues suivant les variations de ω_e ou ω_S.

2 - METHODE DE MESURE DES LARGEURS DE RAIE R.M.N. -

Nous avons fait des mesures de R.M.N. aux trois fréquences de 4, 16 et 56,4 MHz correspondant à des champs de 940, 3760 et 13200 Gauss avec des spectromètres à bobines croisées. Pour toutes les mesures de raies larges nous avons utilisé un balayage étroit du champ directeur d'amplitude 0,1 Gauss à une fréquence de 90 Hz et une détection synchrone. Le balayage lent en champ était fait en 10 ou 25 mn suivant les raies avec les constantes de temps de 1 à 10 sec. Ce procédé nous a donné les dérivées des courbes

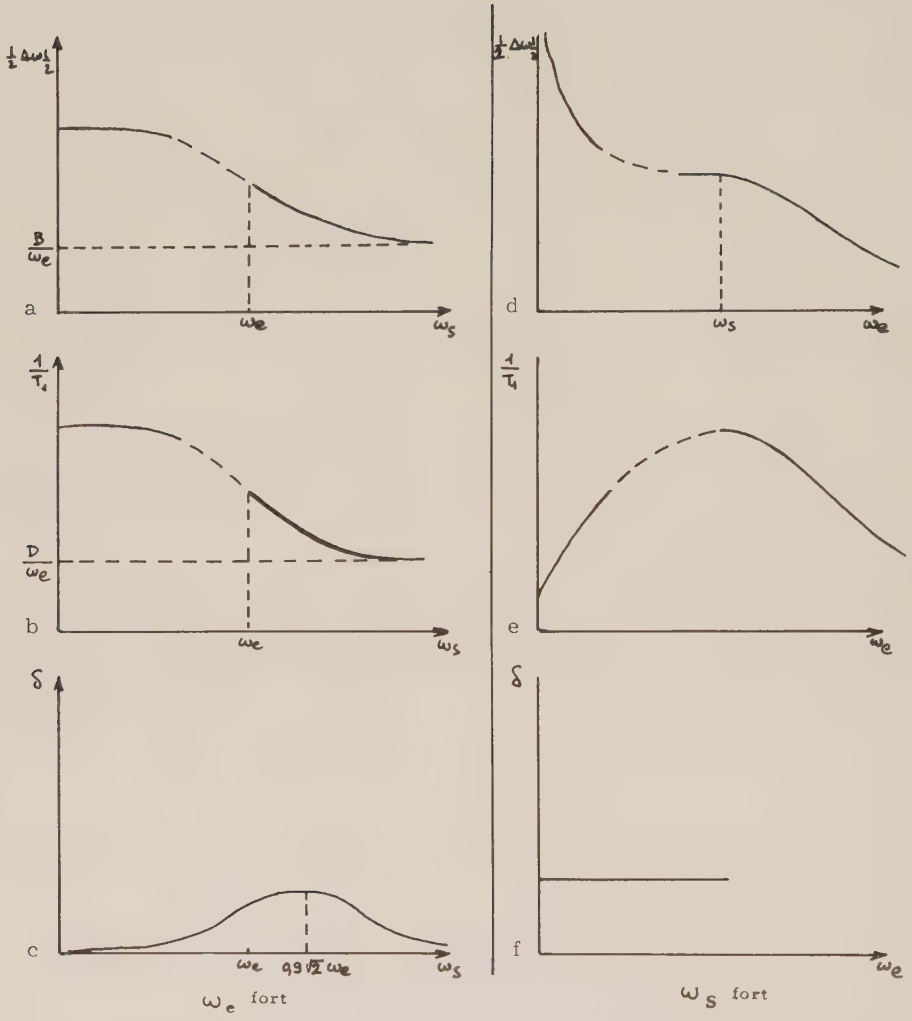

Figure 10 - Variations des propriétés de la résonance magnétique nucléaire avec les variables ω_s et ω_e dans le cas de l'échange fort et dans celui du champ élevé.

d'absorption avec un rapport signal/bruit de 5 à 100 suivant les échantillons, le signal le plus faible étant obtenu pour le F_{700} à 4 MHz. Nous avons relevé la largeur au maximum de pente appelée ΔH_{MP}. L'étalonnage du balayage lent en champ a été obtenu soit en enregistrant la même raie pour deux fréquences de l'oscillateur, mesurées au compteur, soit en modulant l'amplitude de l'oscillateur.

De cette façon, nous pensons avoir obtenu des mesures de largeur avec une erreur toujours inférieure à 0,3 Gauss. Le passage de la largeur au

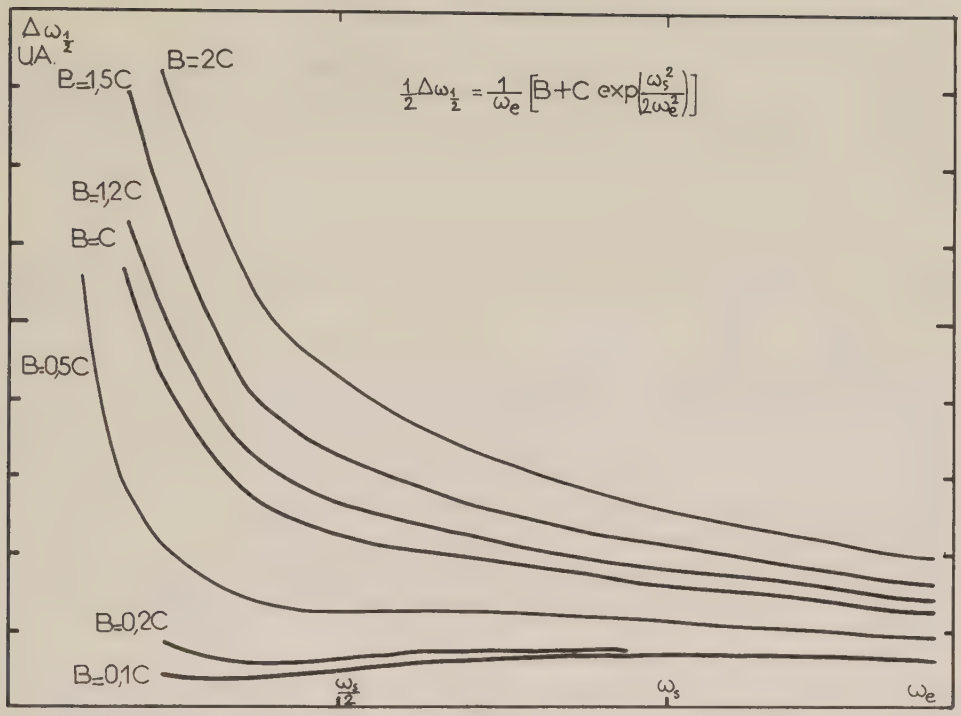

Figure 11 - Détail de la figure 10 d.

maximum de pente ainsi obtenue ΔH_{MP} à la largeur à mi-hauteur $\Delta H_{1/2}$ n'est pas aisé car il nécessite une hypothèse sur la forme de raie, impossible à faire en général comme nous le verrons au paragraphe 10.

3 - METHODE DE MESURE DES TEMPS DE RELAXATION -

Nous avons utilisé la méthode de saturation de l'absorption de la résonance. Elle nous permet de voir si la cause d'élargissement de la raie est de nature homogène ou inhomogène et d'évaluer, à partir de la connaissance de H_1, la valeur du produit $T_1 T_2$.

Le champ H_1 produit par la bobine émettrice a été mesuré par la méthode de la boucle avec une précision de 5 à 10 % en prenant comme repère la tension alternative aux bornes de la bobine. Les courbes de saturation ont été relevées en fonction de ce repère puis exploitées comme indiqué par PORTIS. Ceci a permis de calculer la valeur du champ tournant $H_{1t} = 1/2\ H_1'$, qui rend le coefficient de saturation égal à un.

avec $\gamma_1 = 26\,700$ radians/s.Gauss $\qquad T_1 T_2 = \frac{1,4.10^{-9}}{H_{1t}^2}$

B - EFFETS SECONDAIRES - GAZ ADSORBES

4 - FORME DE LA RAIE DES CHARBONS LAISSES A L'AIR -

La forme triangulaire a bien été observée pour un certain nombre de charbons. Sur les enregistrements obtenus qui représentent les dérivées des courbes d'absorption, elles se traduisent par des formes remarquables (figure 11), la dérivée étant constante pendant une fraction notable de la largeur de raie.

L'étude a montré que :

a) cette forme ne s'observe que pour des charbons à température de pyrolyse élevée H.T.T. > 400° qui correspondent probablement aux plus grandes surfaces spécifiques.

b) cette forme est due à la superposition d'une composante large et d'une composante étroite qui disparaît lentement si on dégaze le charbon en le chauffant modérément sous vide (160°C).

c) la raie étroite se sature beaucoup plus facilement que la raie large quand on augmente le champ de radiofréquence H_1.

d) la composante étroite peut sans doute être attribuée à de l'eau adsorbée sur les charbons laissés à l'air humide (Krebs).

e) il est possible de produire la composante étroite à partir d'un charbon dégazé, en adsorbant d'autres gaz hydrogénés tels que l'hydrogène ou le méthane.

5 - ETUDE DE LA COMPOSANTE ETROITE AVEC LE METHANE -

Nous avons étudié (Conard 1964) la composante étroite sur le charbon F_{650} qui avait été préalablement dégazé soigneusement par un chauffage à 160°C, sous vide secondaire pendant 48 h. La pression se stabilise à 10^{-4} Torr. Le signal de R.M.N., obtenu ne présente alors presque plus de composante étroite, ce qui confirme le départ des gaz hydrogénés, probablement de la vapeur d'eau adsorbée.

Si nous laissons pénétrer du méthane sec à la pression atmosphérique (pureté 99,9 %), nous obtenons une raie intense et étroite d'environ 150 mgauss de largeur au maximum de pente (figure 12). A partir du nombre de protons par gramme de la raie large soit $N_I = 1,77.10^{22}$ spins/g, nous pouvons évaluer, en supposant les deux raies de même forme, le nombre de protons du méthane adsorbé soit $4,6.10^{20}$ spins/g et le nombre de molécules adsorbées soit $1,1.10^{20}$ mol/g.

a) *Etude du remplissage de la surface du charbon par le méthane.*

Nous avons suivi la variation d'amplitude du signal avec la pression du méthane libre (figure 13) à température ambiante et pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique. Nous avons opéré en réalisant des pressions décroissantes et laissé l'équilibre s'établir en quelques minutes.

En utilisant le nombre de molécules évalué précédemment et une estimation (Chiche...) de la surface de ces charbons soit 200 m^2/g, nous trouvons que chaque molécule de méthane occupe en moyenne une surface de 200 $Å^2$ supérieure à la valeur minimale pour une molécule de méthane : 12 $Å^2$. Ce

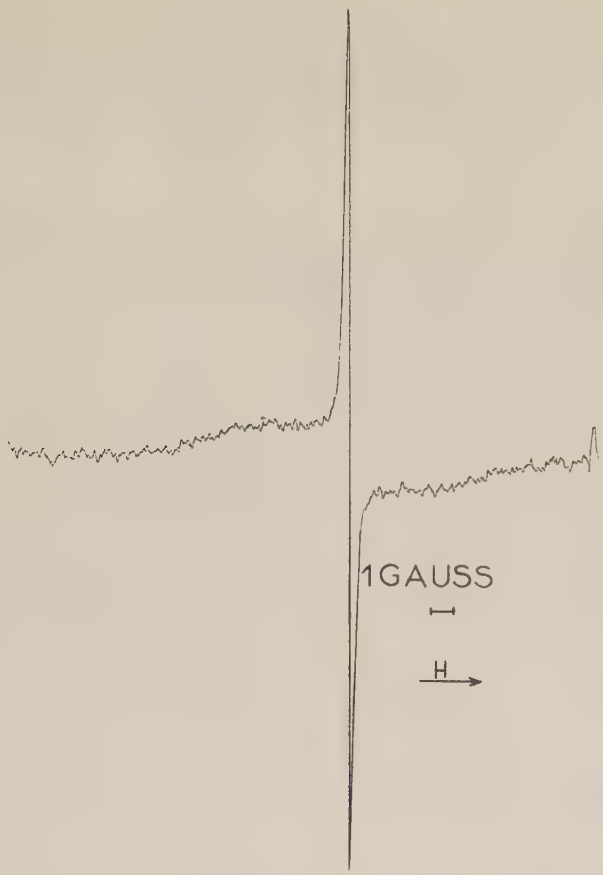

Figure 12 - R.M.N. - F_{650} à 16 MHz en présence de méthane sous pression atmosphérique ; dérivée de l'absorption.
Le balayage étroit en champ a été réduit pour ne pas déformer la raie étroite.

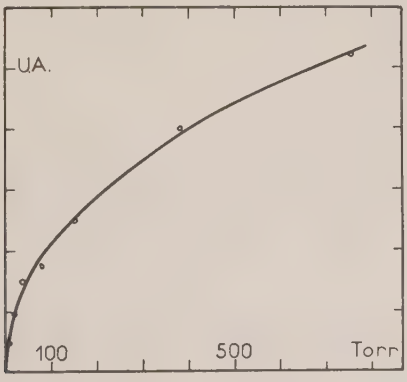

Figure 13 - Amplitude de la composante étroite en fonction de la pression de méthane. Courbe obtenue à pression décroissante.

calcul est en accord avec la courbe relevée. La largeur de raie ne dépend pas de la pression dans la gamme 10-760 Torr, ce qui permet de penser que le temps de corrélation pour les molécules adsorbées ne dépend pas non plus de la pression.

b) *Etude des temps de relaxation.*

En faisant varier l'intensité du champ radiofréquence à 16 MHz nous constatons une saturation de type homogène de la raie qui donne un maximum de signal pour 7,8 mgauss tournant ce qui nous donne le produit $T_1 T_2 = 24.10^{-6}$ sec^2. De la largeur mesurée, nous pouvons déduire $T_2 = 0,29.10^{-3}$ sec et $T_1 = 80.10^{-3}$ sec.

Nous pouvons supposer que les protons du méthane ont une interaction scalaire $A.\vec{I}.\vec{S}$. avec les spins électroniques. Le champ local vu par les noyaux fluctue rapidement en raison des mouvements dûs au déplacement du méthane collé à la surface du charbon, mouvements analogues à ceux d'un liquide, ou bien dûs aux rotations des molécules adsorbées autour de la liaison C-H qui touche la surface. Si cette fluctuation $1/\tau$ est plus rapide que la fréquence d'interaction A/h, l'interaction scalaire est un mécanisme de relaxation pour les noyaux (τ est le temps de corrélation des protons du méthane adsorbé). Les temps de relaxation dépendent de cette fluctuation par les relations (Abragam 1961 p. 309) :

$$\frac{1}{T_{1I}} = \frac{2S(S+1)}{3}\left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 \frac{\tau}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau^2} \qquad (1)$$

$$\frac{1}{T_{2I}} = \frac{S(S+1)}{h}\left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 \left(\tau + \frac{\tau}{1+(\omega_S-\omega_I)^2\tau^2}\right) \qquad (2)$$

qui permettent de calculer

$$\tau^2 = \left(\frac{T_{1I}}{T_{2I}} - 1\right)\frac{2}{\omega_S^2} \qquad \tau = 3,5.10^{-10}\ \text{s}$$

La valeur de τ ainsi obtenue est inférieure au T_{2s} électronique qui vaut 6.10^{-8} sec. La valeur très courte de ce temps de corrélation pour les mouvements du méthane conduit à penser qu'il est dû aux mouvements de rotation de la molécule de méthane autour d'une liaison C-H. Nous pouvons calculer une valeur de l'interaction en utilisant τ dans l'équation (1) ou (2) ; il vient : $\frac{|A|}{\hbar} = 6.10^6$ rad/s. La condition $\frac{1}{\tau} = 3.10^9 > \frac{|A|}{\hbar}$ est bien vérifiée et nous confirme que nous sommes dans le cas de relaxation scalaire de 1ère espèce (Abragam 1961 VII 2e F). Notons que s'il y a, en plus de l'interaction scalaire, un peu d'interaction dipolaire, comme le montre l'existence d'effet solide (Jacubowicz) nous ne pouvons pas l'évaluer par ce calcul car il manque alors une équation.

c) *Etude de la structure de la raie.*

Pour préciser la largeur et la structure de cette raie, des spectres ont été obtenus à 56,4 MHz dans un spectromètre à haute résolution sans modulation en champ (figure 14). Nous retrouvons la raie de largeur 150 mG à laquelle vient se superposer une raie très étroite (de largeur égale ou inférieure à 10 mgauss, inhomogénéïté résiduelle de l'aimant. La raie très

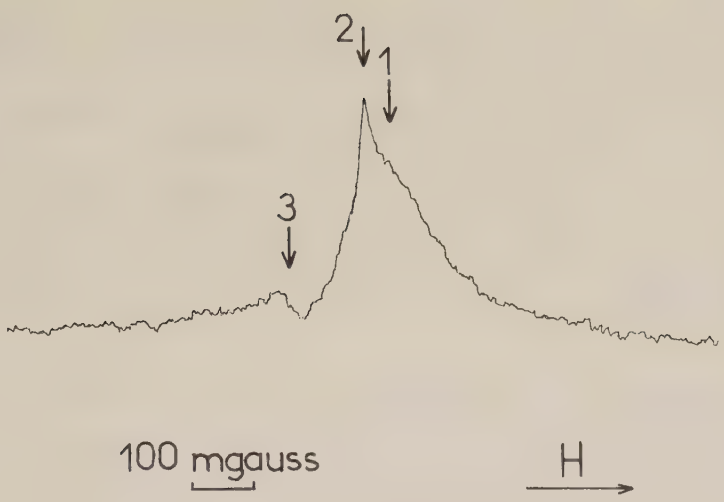

Figure 14 - R.M.N. F_{650} sous pression atmosphérique de méthane. Absorption à 56,4 MHz en haute résolution.
1 signal dû au méthane adsorbé.
2 signal dû au méthane libre.
3 signal parasite dû à la tête du spectromètre.

étroite est celle des molécules de méthane libres : elle a été également obtenue avec le même tube contenant du méthane seul. Nous voyons alors que la raie du méthane adsorbé est légèrement déplacée vers les champs élevés d'environ 40 mgauss.

Ce déplacement est une confirmation de l'interaction scalaire avec les spins électroniques. Nous pouvons en déduire un nouveau calcul de cette interaction :

$$A = \frac{H_L \gamma_I 4kT}{H_o \gamma_s} \qquad \begin{matrix} H_L = -40.10^{-3} \text{ Gauss} \\ H_o = 13200 \text{ Gauss} \end{matrix}$$

donne $\frac{A}{\hbar} = -7,6.10^5$ rad/s ce qui donne la densité électronique

$$\rho = \frac{-H_L}{30} = -0,0013 \text{ sur ces protons - (Jarett, Mc Connell).}$$

Le fait que la partie purement scalaire de l'interaction trouvée à partir du déplacement est 8 fois plus petite que la valeur issue du temps de corrélation montre qu'il y a bien une contribution dipolaire à l'interaction totale entre les spins électroniques et les protons du méthane adsorbé qui raccourcit T_1 et que nous devons amender l'hypothèse du paragraphe b. La contribution de l'interaction à la largeur est de toute façon réduite par le mouvement rapide de rotation des molécules de méthane, à température ambiante.

d) *Conclusion.*

Le caractère homogène et l'étroitesse de la largeur de la raie du méthane adsorbé montrent :

- soit que l'interaction magnétique avec les spins électroniques du charbon est faible et dans ce cas ces spins ne seraient pas spécialement localisés à la surface du charbon.

- soit que les mouvements du méthane à la surface du charbon rétrécissent l'élargissement dû à cette interaction.

L'absence d'influence de la pression de gaz sur le temps de vie de l'état observé et le fait que $T_{1I} \gg T_{2I}$ nous font pencher pour la seconde hypothèse. Dans ce cas, ce sont les effets de la température sur la largeur et le déplacement de la raie du gaz adsorbé ainsi que des mesures de polarisation dynamique qui nous paraissent les méthodes les plus appropriées pour approfondir nos connaissances sur ces interactions.

6 - INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LA LARGEUR DE RAIE -

L'effet de l'oxygène sur la résonance des spins électroniques étant très important, nous avons étudié les répercussions de cet effet sur la résonance des protons. Pour cela nous avons mesuré l'effet de l'oxygène pur sur la largeur des raies de charbons préalablement dégazés.

Nous observons, avec une augmentation de l'amplitude, un rétrécissement de la raie. La figure 15 montre la variation de la largeur au maximum de pente à 16 MHz, en fonction du nombre de spins électroniques, comparée à celle obtenue pour les charbons dégazés. Nous voyons un rétrécissement à peu près constant de l'ordre de 20 %. La figure 16 montre une étude de forme faite sur la raie du F_{300}, obtenue avec et sans oxygène (suivant la méthode exposée au paragraphe III. 10). La présence d'oxygène rend la raie plus Lorentzienne. Le produit Amplitude $\times$ (Largeur)^2, qui est proportionnel au nombre de spins qui participent à la raie, est constant à mieux que 3 % près. C'est donc l'ensemble des spins nucléaires qui contribue à cette raie rétrécie.

7 - INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LA RELAXATION -

L'augmentation d'amplitude du signal d'absorption (déjà un peu saturé), correspond à une relaxation plus rapide des spins nucléaires en présence d'oxygène. Nous avons relevé les courbes de saturation, qui sont sensiblement de type inhomogène, et avons calculé pour quelques charbons les valeurs de $\frac{1}{\sqrt{T_1 T_2}}$. Ces points sont portés en fonction de N_s et comparés aux valeurs obtenues pour les charbons dégazés sur la figure 17. L'apport de relaxation dû à l'oxygène, c'est-à-dire l'écart entre les deux courbes, est porté également.

Nous voyons que la relaxation due à l'oxygène est d'autant plus forte que le nombre de spins est plus faible. Nous attribuons cet effet à une augmentation de la fréquence de fluctuations des spins électroniques d'autant plus nette, que la fréquence d'échange est plus faible.

Nous avons également étudié un charbon sans surface accessible aux gaz : le $F_{III\ 700}$. Nous constatons un effet minime de l'oxygène, en accord avec la théorie actuellement retenue pour l'effet de l'oxygène sur les spins électroniques.

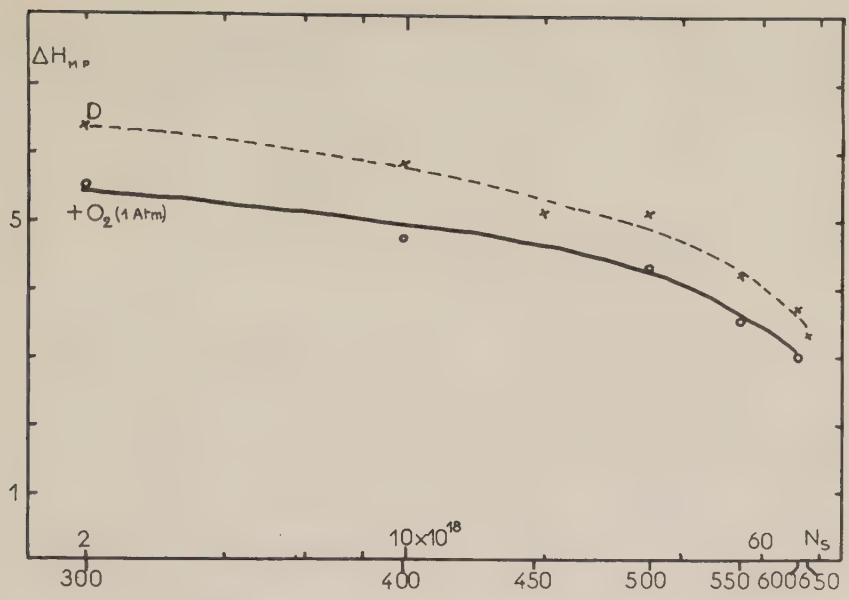

Figure 15 - R.M.N. 16 MHz. Variation de largeur due à l'oxygène sous pression atmosphérique.

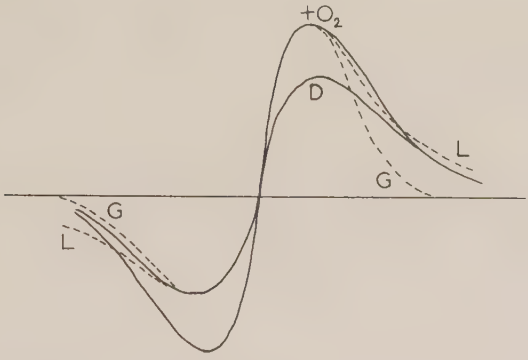

Figure 16 - R.M.N. F_{300} à 16 MHz - Dérivée de l'absorption - changement de forme dû à la présence d'oxygène.
Trait plein : courbe enregistrée.
Trait pointillé : formes théoriques calculées à partir des maxima de la dérivée.

8 - CONCLUSIONS SUR L'EFFET DE L'OXYGENE -

Nous nous plaçons dans l'hypothèse où l'effet de l'oxygène est purement physique c'est-à-dire que le nombre de spins électroniques ne varie pas et que la disparition de la R.P.E. due à l'oxygène résulte uniquement d'un élargissement dû au raccourcissement de T_{1S}($T_{1S} = T_{2S}$). Nous devons choisir entre deux mécanismes pour l'apport de relaxation nucléaire dû à l'oxygène :

a) *Relaxation protons-électrons puis relaxation électrons-oxygène.*

b) *Relaxation directe protons-oxygène.*

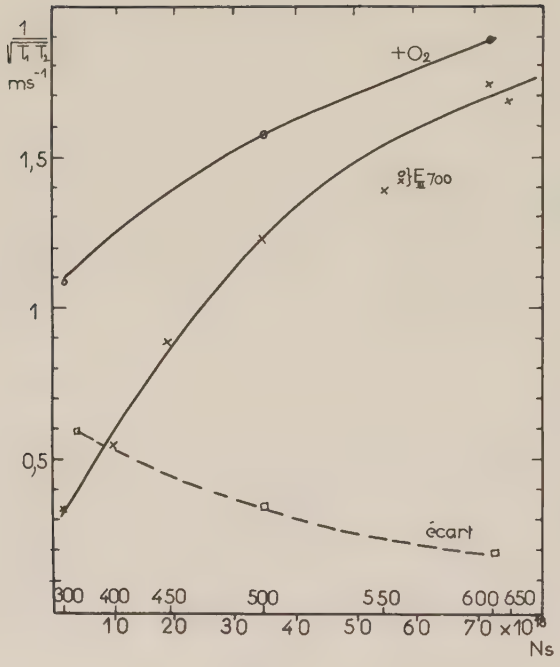

Figure 17 - R.M.N. 16 MHz - Influence de l'oxygène sur la relaxation suivant la concentration en spins électroniques.

Nous observons les faits suivants en faveur du premier mécanisme :

1/ La diminution de la probabilité de relaxation nucléaire apportée par l'oxygène, quand l'interaction d'échange augmente, alors même que la surface accessible par l'oxygène augmente légèrement. Ce résultat est cohérent avec le modèle de charbon constitué de sphères empilées qui contiennent chacune 100 à 1 000 spins électroniques et 10^5 spins nucléaires. De plus ce fait tend à prouver que ce n'est pas la diffusion de spins nucléaires mais bien le T_{1s} long qui règle le T_{11}.

2/ Le rétrécissement de la raie nucléaire ; l'augmentation de fréquence des fluctuations électroniques "moyenne" le champ vu par le noyau.

Ce rétrécissement prouve également que la largeur n'est pas d'origine dipolaire nucléaire.

3/ La transformation de la raie en lorentzienne en raison du spectre des fluctuations des électrons relaxés par l'oxygène.

Ces résultats confirment trois points :

a) la largeur nucléaire est due au champ des spins électroniques plus ou moins moyenné par les fluctuations rapides des spins,

b) nous sommes dans une région où les fréquences de fluctuations dues à l'échange sont du même ordre de grandeur que celles dues à la relaxation électronique, puisque une augmentation indépendante de ces fréquences a pour effet de rétrécir la raie,

c) le champ électronique sur les spins nucléaires est supérieur au champ dipolaire de l'oxygène adsorbé.

Cette situation serait peu explicable si les spins électroniques étaient strictement localisés à la surface du charbon accessible aux gaz.

C - R.M.N. DES PROTONS DU SOLIDE

9 - INFLUENCE DU CHAMP DIRECTEUR SUR LA LARGEUR DE RAIE ANISOTROPIE DIAMAGNETIQUE -

La largeur de raie des protons augmente avec le champ directeur (figure 18). En première approximation l'élargissement est proportionnel au champ directeur avec une pente de 1,75/10 000, un peu plus faible que celle constatée en R.P.E. Nous attribuons cet effet à l'anisotropie diamagnétique des molécules du charbon. Il résulte alors d'une moyenne sur l'orientation dans le champ directeur de chaque macromolécule et d'une distribution suivant les divers types de molécules qui constituent le charbon. Il semble augmenter légèrement avec la H.T.T. et le degré d'aromatisation.

Pour les champs faibles nous constatons que les points correspondant aux différents charbons de la série sont plus resserrés que ne le voudrait cette loi. Les points en cause (H.T.T. 300°, 400° et 650°) ont été vérifiés avec soin : les mesures se répètent avec une erreur nettement inférieure à 0,3 Gauss et ne peuvent se placer sur les droites de la figure 18 ou sur des droites de pente variable avec la H.T.T.

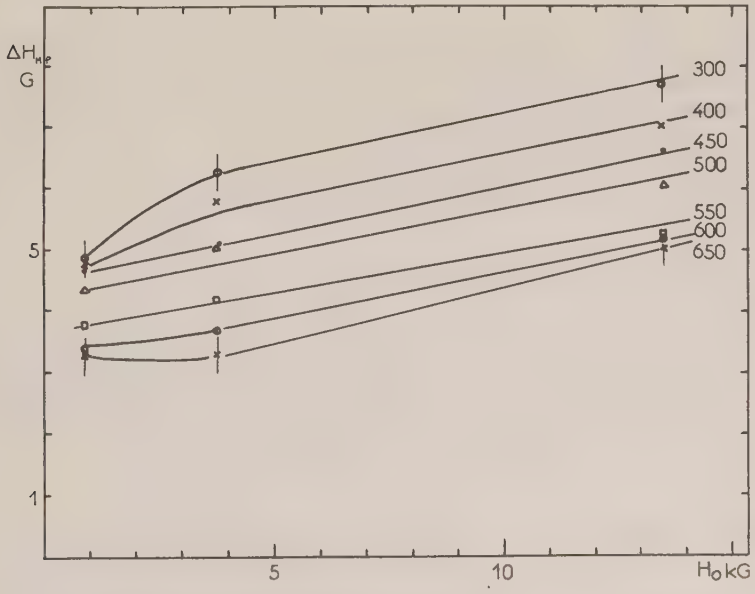

Figure 18 - R.M.N. Largeur en fonction du champ directeur.

Pour les charbons F_{600} et F_{650}, on peut se contenter d'une explication simple en remarquant que l'anisotropie n'intervient que quand elle donne un élargissement du même ordre que les autres causes d'élargissement en champ nul. Mais il est difficile de ne pas rapprocher ce fait de l'élargissement en champ faible de la R.P.E. du même charbon dû à l'effet 10/3 (cf paragraphe 5). Un élargissement pour les champs décroissants est prévu par la théorie de Timérov et Valiev dans le cas de l'échange fort (figure 10. a). Avec le F_{650} nous sommes bien dans ce cas :

$$\omega_e = 218.10^6, \quad 1/T_{2s} = 20.10^6 \text{ et } \omega_e > 1/T_{2s}$$

Nous prévoyons que dans la région où $\omega_s \sim \omega_e$, la demi-largeur $\frac{1}{2}\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ passe de $\frac{B+C}{\omega_e} \# \frac{2B}{\omega_e}$ à $\frac{B}{\omega_e}$ quand ω_s croît.

Dans toutes nos mesures $\omega_s \gg \omega_e$ et nous voyons la largeur constante avec le champ directeur $\Delta\omega_{MP} = \frac{1,15\ B}{\omega_e}$ en admettant une forme Lorentzienne. Cette largeur vaut 3,3 Gauss ou $8,8.10^4$ rad/s. Nous en tirons une valeur de $B = 16,6.10^{12}$ $(rad/s)^2$ et comme $\sigma^2_{IS} \ll < A^2 >$ (Abragam 1961, Jacubowiez et paragr. III.14).

$$< A^2 > = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{3.B}{S(S+1)} = 53.10^{12} \ (rad/s)^2$$

A 13 000 gauss, la largeur observée, 4,9 Gauss, est la résultante de cette largeur, 3,3 Gauss, et de la largeur d'anisotropie. Si l'on ajoute les seconds moments, la largeur d'anisotropie vaut 3,5 Gauss. Ce calcul donne une anisotropie de 2,7/10 000 qui serait l'asymptote de la courbe F_{650} pour les champs très élevés.

Pour les charbons de faible H.T.T. (300° et 400°), aucune explication simple ne peut être proposée dans le cadre des théories utilisées jusqu'à présent. Il y aura lieu de préciser ce rétrécissement en champ faible par des mesures de R.M.N. à 1,25 et 100 MHz et sa corrélation éventuelle avec la R.P.E. par des mesures à 2 000 MHz environ.

L'intervention de l'échange entre les spins électroniques ne réduit pas en R.M.N. l'anisotropie comme c'était le cas en R.P.E.

10 - ETUDE DE LA FORME DE RAIE -

L'étude d'une raie large telle qu'une raie de solide est toujours délicate. De plus la prévision théorique de Timerov et Valiev concerne la forme près du sommet de la raie qu'elle donne pour lorentzienne en présence d'échange fort, mais la raie lorentzienne et la gaussienne se distinguent clairement sur les ailes et non près du sommet (Lefevre).

Nous avons alors procédé de la façon suivante :

à partir des équations de la forme lorentzienne $y = \frac{1}{1+x^2}$ et de la forme gaussienne $y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-x^2/2)$, nous avons cherché le point correspondant

au maximum de pente sur la courbe d'absorption c'est-à-dire au point d'amplitude maximum sur l'enregistrement de la dérivée de l'absorption et à la valeur qui rend $y'' = 0$. Nous avons alors utilisé une abscisse réduite X qui vaut 1 pour ce point. Nous pouvons ensuite calculer quelques valeurs de y' et écrire le tableau suivant :

X	Y' Gaussienne	Y' Lorentzienne
1	1,00	1,00
2	0,44	0,65
3	0,032	0,33
4	0,000	0,18

Sur l'enregistrement, il est facile de relever les points d'abscisse $X = \pm 1$, en prenant le maximum et le minimum de la dérivée de l'absorption et de porter les points d'abscisses $X = 2$, 3, 4 pour les deux formes théoriques de raie. Nous avons résumé les résultats dans le tableau ci-dessous où LG signifie intermédiaire entre gaussienne et Lorentzienne et LL signifie amplitude sur les ailes plus grande encore que pour une lorentzienne.

H. T. T.	300	400	500	600	650
4 MHz	L	L	L	LL	LL
16 MHz	LG	L	L ou LG	LL	LL
56,4 MHz	G ou LG	G ou LG	G	G	G

Cette classification laisse quelquefois une petite part d'arbitraire que nous avons essayé de réduire en donnant dans certains cas les deux formes entre lesquelles le choix est difficile. L'incertitude sur le relevé des maxima (± 0,3 Gauss au total) intervient aussi mais son effet est atténué par la comparaison des formes. Dans l'ensemble nous voyons que la raie prend une forme lorentzienne quand ω_s et ω_I diminuent ce qui peut s'expliquer par le rôle croissant de la fréquence d'échange, qui intervient par ω_s/ω_e dans la forme de raie nucléaire.

Les écarts systématiques repérés par l'expression (LL) sont toujours de même nature : la raie est plus intense que la forme lorentzienne ne le prévoit dans la région $X = 1$ à $X = 3$ et rejoint cette forme plus loin sur les ailes. La figure 19 montre clairement cet effet. L'influence de la variable N_s telle qu'on peut la voir sur les études à 16 MHz semble montrer une évolution vers la forme "plus que lorentzienne" quand ω_e et N_s augmentent sans être toutefois très nette : la gamme de variation de ω_e n'est sans doute pas assez grande dans les Faulquemont.

11 - INFLUENCE DE L'INTERACTION DIPOLAIRE PROTON-PROTON SUR LA LARGEUR DE RAIE NUCLEAIRE -

Nous pouvons faire une évaluation théorique de la largeur dipolaire à partir des formules de Van Vleck (1948) :

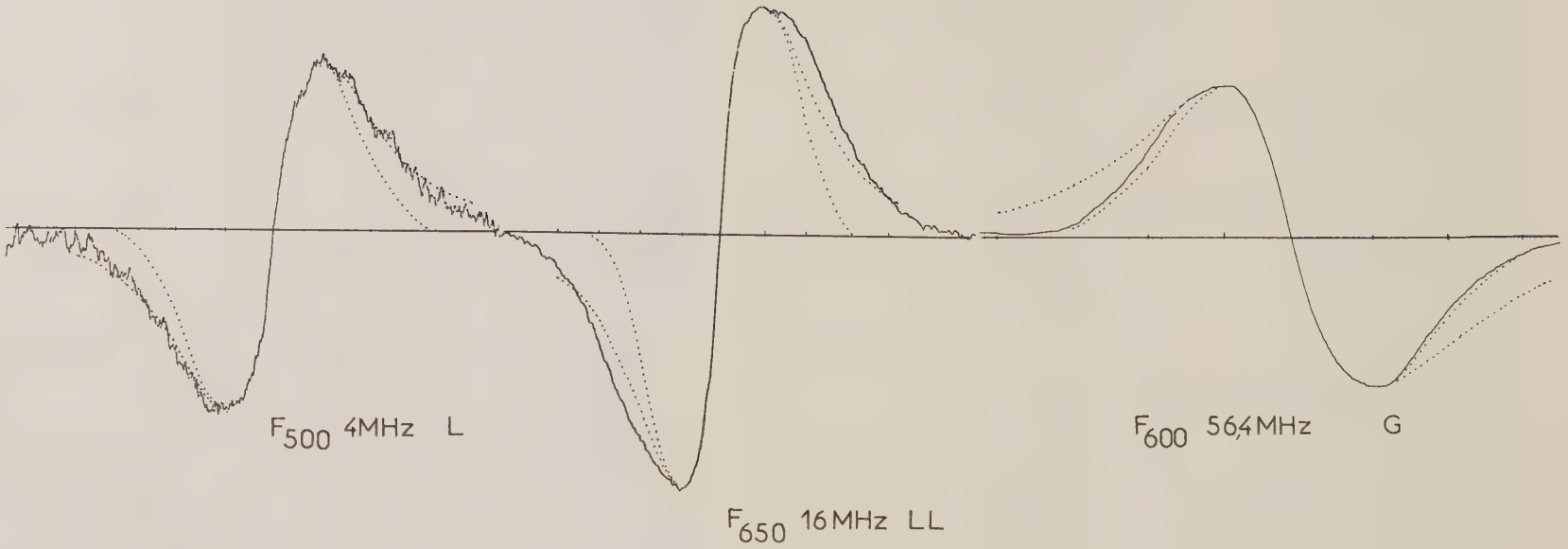

Figure 19 - R.M.N. Exemples d'enregistrement obtenus aux 3 fréquences et montrant la méthode utilisée pour étudier les formes de raie - En pointillé les formes théoriques.

le second moment de la raie est $H_{ss}^2 = 5,1 \cdot S(S+1) (g \beta N)^2$

N : nombre de spins par cm^3.

Pour pouvoir effectuer le calcul dans le cas des charbons de Faulquemont il faut faire les hypothèses suivantes :

1/ avec Van Vleck, supposer que les raies ayant une largeur d'origine dipolaire sont sensiblement Gaussiennes.

2/ supposer que le charbon est une poudre de solide à réseau cubique pour les protons.

3/ supposer que la masse volumique de la partie dense du charbon est constante. Nous avons pris $d = 1,8$ gr./cm^3.

Nous calculons alors la largeur à mi-hauteur :

$$\Delta H_{\frac{1}{2}} = 2,35 \sqrt{< \Delta H^2 >} = 1,29.10^{-22} N_I$$

et la largeur au maximum de pente :

$$\Delta H_{MP} = \Delta H_{\frac{1}{2}} \times 0,847 = 1,09.10^{-22} N_I$$

La largeur est proportionnelle au nombre de centres.

Pour le F_{400} : $N_I = 3,1.10^{22}$ spins/g $= 5,6.10^{22}$ spins/cm^3

largeur au maximum de pente : 6,1 Gauss

Nous avons porté sur la figure 20 les largeurs mesurées à 4, 16 et 56,4 MHz en fonction de N_I qui est mesuré par analyse thermique (C.E.R.C.H.A.R.) et en pointillé la droite correspondant à la valeur théorique calculée ci-dessus.

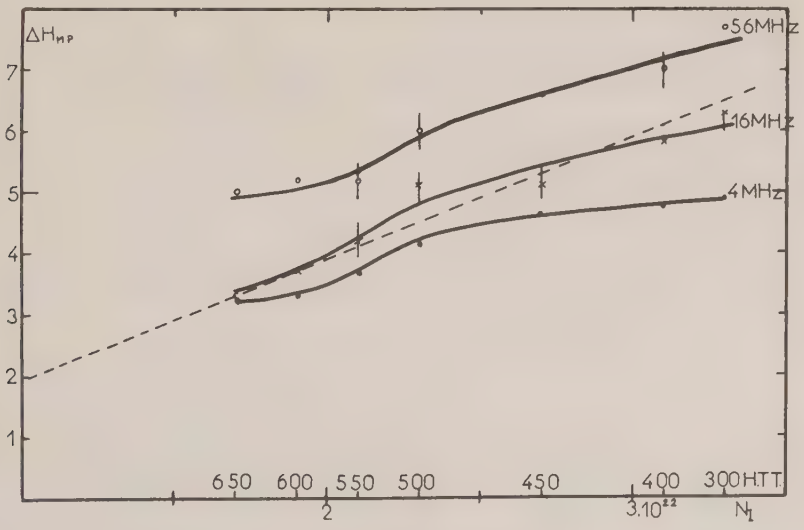

Figure 20 - R.M.N. - Largeur de raie en fonction de la concentration en protons N_I.

La courbe la plus intéressante serait celle donnant la largeur en champ nul qui élimine la contribution de l'anisotropie. Mais l'extrapolation des courbes $\Delta H_{MP} = f(H_o)$ en champ faible paraît un peu hasardeuse d'après le paragr. 9 et nous fixons d'abord notre attention sur la courbe des largeurs mesurées à 4 MHz. On voit qu'elle est entièrement en-dessous de la droite théorique. Ceci pourrait être attribué à une simple surestimation de la densité en spins, mais de toute façon la pente de la droite est trop faible pour passer par zéro. Cette anomalie de pente s'explique par l'hypothèse adoptée d'une poudre cubique c'est-à-dire d'une répartition homogène des protons. Dans un modèle moins simplifié, il serait sans doute plus exact de supposer les protons répartis sur des cycles aromatiques. On trouve par exemple, pour le benzène en réseau rigide (avec les mouvements internes de la molécule bloqués) (Abragam 1961 p. 449) un second moment de 9,8 Gauss^2, ce qui donne une largeur au maximum de pente de 6,15 Gauss, légèrement supérieure à la largeur observée. On peut donc justifier le segment 300° - 400°C H. T. T. par des protons fixés sur des cycles polyaromatiques plus ou moins longs.

Les corrections apportées à l'extrapolation en champ nul des courbes $\Delta H_{MP} = f(H_o)$ tendent à confirmer l'existence d'une largeur de la R. M. N. constante (4,3 Gauss) de 300° à 500° H. T. T. Il est à remarquer que c'est dans la région 400 - 500° H. T. T. que l'efficacité du traitement thermique pour faire partir des protons est la plus grande (pente d N_I/dt maximum) et que la largeur paraît peu sensible à ce départ (figure 1).

Par contre la courbure observée dans la région 450 - 650° n'est pas conforme à l'effet dipolaire. On remarque de plus que cette courbure est d'autant plus nette que la fréquence de résonance est plus basse. Ceci peut s'expliquer dans la théorie de Timerov & Valiev qui lie le rétrécissement à $\exp(-\omega_s^2/2\omega_e^2)$ et on peut y voir une intervention de l'échange électronique sur la largeur de raie nucléaire.

Citons pour mémoire une autre explication proposée par Newman et Smidt-Van Krevelen à partir de l'effet dipolaire. Elle consiste à associer la variation de largeur à la variation du rapport [H] aliphatique/[H] aromatique.

Nous reproduisons les résultats de leurs mesures (figure 21), courbe du second moment en fonction du pourcentage en carbone. (Sur ce même diagramme nous avons porté les points correspondants aux Faulquemont, mesurés à 4 MHz). Cette confrontation appelle les remarques suivantes :

1/ Les résultats de Newman... et Van Krevelen viennent de charbons de rang variable non traités alors que les notres viennent d'un seul charbon pyrolysé à température croissante. Ceci peut expliquer l'allure différente de la courbe tracée avec la variable % C.

2/ Pour passer de la mesure de largeur au second moment, il faut supposer une forme de raie, ce qui est manifestement délicat ici. Notre calcul a été fait en la supposant Gaussienne.

3/ Il n'a pas été tenu compte dans leurs mesures de l'effet d'anisotropie qui n'était pas connu et qui varie avec la fréquence de mesure utilisée.

4/ Nous reproduisons en dessous la courbe du nombre de spins électroniques en fonction du pourcentage de carbone donné par le même auteur. Il est difficile, pour les courbes de Van Krevelen de ne pas voir une corrélation entre la largeur de raie et la concentration en spins électroniques.

Nos mesures montrent que l'élargissement dipolaire nucléaire ne peut être utilisé comme élément d'analyse structurale dans un charbon contenant des centres électroniques concentrés.

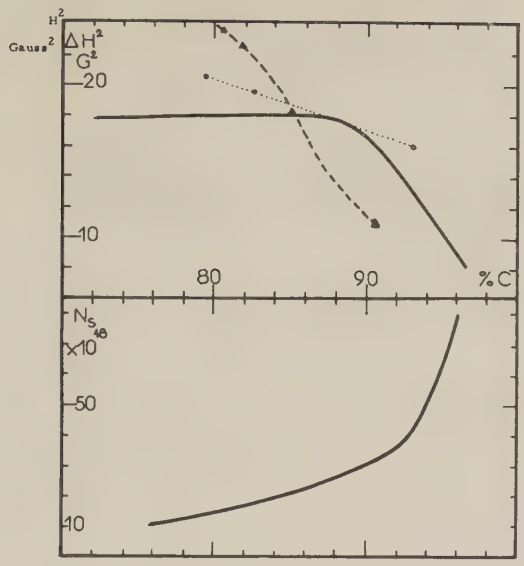

Figure 21 - R.M.N. Comparaison de nos résultats (tirets) à ceux de NEWMAN(...) et de SMIDT - Van KREVELEN (trait plein). Noter le rapport entre la variation du second moment et la concentration en spins électroniques pour les résultats de SMIDT-Van KREVELEN.

Nous proposons de préciser cette partie de l'étude :

1/ en préparant une famille de charbon telle que l'on dépasse sensiblement la H. T. T. qui donne le maximum de N_s.

2/ en obtenant une concentration maximum en spins plus élevée $N_s \sim 10^{20}$.

12 - INFLUENCE DES CENTRES PARAMAGNETIQUES SUR LA LARGEUR DE RAIE NUCLEAIRE -

Nous avons porté les largeurs aux maximum de pente, mesurées pour la raie de résonance nucléaire, en fonction du logarithme du nombre de spins électroniques (figure 22). Ceci permet de comparer cette courbe à celle obtenue pour la largeur de la résonance électronique. On ne peut manquer de remarquer l'analogie entre ces deux familles de courbes. La courbe la plus intéressante serait celle qui représente :

$\frac{1}{2} \Delta\omega_{\frac{1}{2}} = f(\omega_e)$ qui peut être comparée directement aux résultats théoriques.

Nous rencontrons alors deux difficultés :

1/ la comparaison de la largeur à mi-hauteur donnée par la théorie, et de la largeur au maximum de pente, mesurée. Elle doit être faite avec précaution puisque la forme de la raie varie avec N_s et H_o. Le rapport $\Delta\omega_{\frac{1}{2}} / \Delta\omega_{MP}$ vaut 1,18 pour une gaussienne et 1,73 pour une Lorentzienne. On tiendra compte des conclusions du paragraphe 10 pour ces comparaisons.

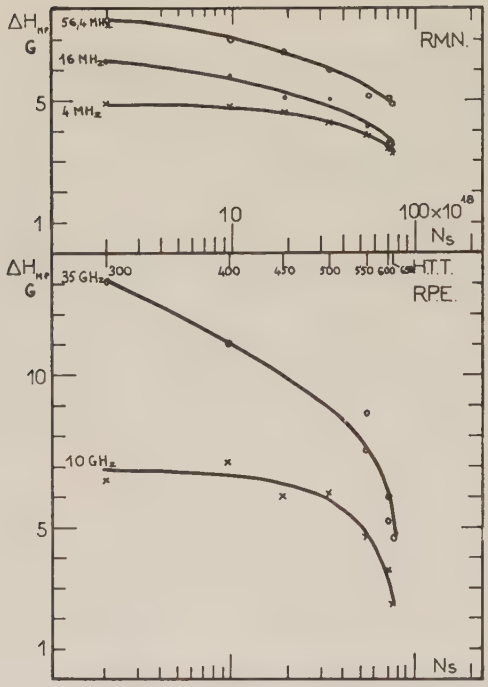

Figure 22 - Comparaison de la dépendance avec la concentration électronique des largeurs de raie en R.P.E. et en R.M.N.

2/ la mesure de ω_e. Nous pouvons en faire une estimation à partir du rétrécissement de la R.P.E. en bande X par la formule d'Anderson :

$$\omega_e = \frac{<\Delta\omega^2_{Dip}>}{\frac{1}{2}\,\Delta\omega_{\frac{1}{2}}} \qquad \text{(cf. tableau)}$$

$$\text{avec } <\Delta\omega^2_{Dip}> = 41.10^{-26}\ N_S^2$$

Nous obtenons ainsi la courbe $\omega_e = f(N_S)$ (figure 23) et nous pouvons tracer une courbe expérimentale $\Delta\omega_{MP} = f(\omega_e)$, (figure 30).

$F_{H.T.T.}$	300	400	450	500	550	600	650	
N_S	3,6	17,6	34	61	97	130	135	X 10^{18} S/cm^3 (d = 1,8)
$<\Delta\omega_s^2>$ calculé	5,3	127	475	1 520	3 850	6 900	7500	X 10^{12} (Rad/s)^2
$\frac{1}{2}\,\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ mesuré	63	62,5	65	67	62,5	46,7	34,3	X 10^6 (Rad/s)
ω_e calculé	0,084	2,03	7,3	22,7	61,6	148	218	X 10^6 (Rad/s)
$1/\omega_e$	11,9	0,49	0,137	0,044	0,0164	0,0067	0,0046	X 10^{-6}

CONDITIONS REALISEES DANS NOS EXPERIENCES -

H_o	940	3 800	13 000 Gauss
f_I	4.10^6	16.10^6	$56,4.10^6$ Hz
ω_I	25.10^6	100.10^6	350.10^6 Rad/sec
ω_s	$16,5.10^9$	66.10^9	231.10^9 Rad/sec
$1/T_{1s}$		$\sim 10^6$	sec
$1/T_{2s}$		$\sim 2.10^7$	

En ce qui concerne les formules théoriques applicables nous sommes dans le cas du mouvement thermique lent et de l'échange fort si nous pouvons satisfaire aux conditions : $1/T_{1s} \ll \omega_s$ et $1/T_{2s} \ll \omega_e$. On peut voir dans le tableau que la première condition est toujours réalisée pour les Faulquemont. La seconde condition est tout juste réalisée à partir du charbon F_{500}.

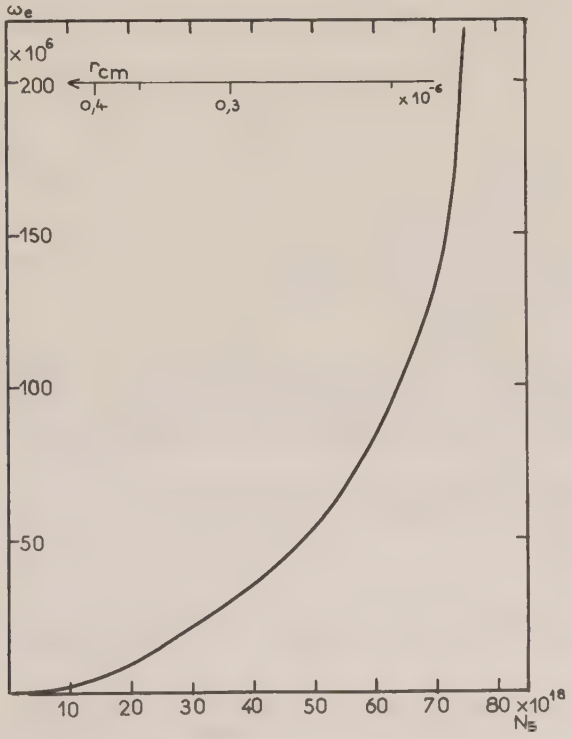

Figure 23 - Fréquence d'échange obtenue par la formule d'Anderson, à partir de la largeur de la raie R.P.E., en fonction de la concentration électronique - Nous avons figuré une échelle (non linéaire) en distances intercentres dans l'hypothèse de la poudre cubique.

D'après le chapitre II, nous devons alors vérifier

$$\frac{1}{2}\,\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\omega_e}\left[B + C\,\exp\left(\frac{-\omega_s^2}{2\omega_e^2}\right)\right] \qquad \text{(figure 10)}$$

avec $$B = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,S(S+1)\left[\frac{7}{12}\,\sigma_{1s}^2 + \frac{1}{3}\,<A^2>\right]$$

et $$C = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,S(S+1)\left[\frac{13}{12}\,\sigma_{1s}^2 + \frac{1}{3}\,<A^2>\right]$$

Pour la plus grande valeur de $\omega_e = 218.10^6$ et la plus faible valeur de $\omega_s = 16,5.10^9$, le rapport $\omega_s^2/2\omega_e^2$ vaut déjà 3400.

L'exponentielle est donc pratiquement nulle. Comme B et C sont du même ordre de grandeur puisque C peut varier de B à 13/7 de B la formule se réduit à :

$$\frac{1}{2}\,\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \frac{B}{\omega_e}$$

qui redonne le calcul de B du § 9.

Pour construire la courbe dans la zone $F_{500} - F_{650}$, il faut supposer que $<A^2>$ est constant quand N_s varie. Nous allons voir avec le F_{300} qu'il y a sûrement diminution de $<A^2>$ quand l'étendue des fonctions d'onde décroît.

Dans la région F_{300}, F_{400}, cas de l'échange faible, la théorie prévoit (paragr. III.1) une largeur constante, bien vérifiée à 4 MHz :

$$\frac{1}{2}\,\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{3}\,S(S+1)\,[\sigma_{1s}^2 + <A^2>]\,10^{-6} \quad \text{avec} \quad T_{1s} = 10^{-6}\ \text{sec.}$$

Pour une forme Lorentzienne : $\sigma_{1s}^2 + <A^2> = 0,5.10^{12}$ (rad/sec)^2. Comme $\sigma_{1s}^2 \ll <A^2>$ (Jacubowiez, Abragam 1961 et paragr. II.14), ceci est pratiquement la valeur de $<A^2>$ qui est 100 fois plus petite que la valeur calculée pour le F_{650} (paragr. III.9).

Si nous sommes déjà en régime de diffusion de spin, la largeur dipolaire mesurée est supérieure à la largeur d'interaction et la valeur de $<A^2>$ calculée est donc connue par excès. Dans tous les cas il semble que la valeur de l'interaction diminue sensiblement quand la délocalisation et la H.T.T. diminuent.

La vérification dans la région intermédiaire $F_{400} - F_{500}$ utilise les formules plus compliquées données au chapitre II, qui ne peuvent pas être calculées directement.

13 - INFLUENCE DES CENTRES PARAMAGNETIQUES SUR LA RELAXATION NUCLEAIRE -

Nous disposons de prévisions théoriques concernant les variations de $1/T_{1I}$ en présence d'impuretés paramagnétiques diluées puis pour des impuretés avec échange fort. Comme les mesures directes de T_{1I} par impulsions se sont avérées impossibles, nous ne disposons que de valeurs de $T_{1I}\,T_{2I}$ obtenues par saturation. Nous avons alors remarqué que $1/T_{1I}$ et les largeurs suivaient des lois du même type et nous avons porté $1/\sqrt{T_{1I}\,T_{2I}} = f(N_s)$ pour 3 fréquences (figure 24).

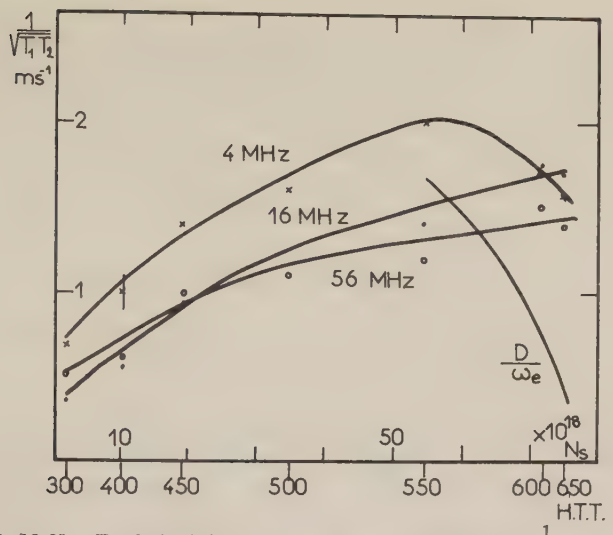

Figure 24 - R.M.N. Probabilité de relaxation nucléaire $\frac{1}{\sqrt{T_1 T_2}}$ en fonction de la concentration électronique N_s. On observe une saturation $\frac{D}{\omega_e}$ représente la forme théorique prévue dans le cas d'échange fort. Seule la courbe relevée à 4 MHz atteint ce régime.

Dans la région $F_{300} - F_{500}$, nous constatons que $1/\sqrt{T_{1I}\, T_{2I}}$ est proportionnel au nombre de centres paramagnétiques. C'est la loi classique pour des impuretés diluées sans interaction entre elles : la diffusion de spin draîne l'énergie vers les sphères d'action des centres paramagnétiques isolés.

Pour des H. T. T. plus élevées, l'efficacité pour la relaxation d'un apport de spins diminue. C'est la fin du régime de diffusion, l'efficacité des centres pour relaxer les noyaux diminue en même temps qu'apparaît leur interaction d'échange. La pente des courbes $1/\sqrt{T_{1I}\, T_{2I}} = f(N_s)$ diminue.

Pour les mesures à 4 MHz, on constate même que la probabilité de relaxation diminue pour des H. T. T. supérieures à 550°C. On est alors dans le régime prévu par les équations de Timerov et Valiev, dans le cas de l'échange fort. On peut reprendre la discussion du paragraphe 12 :

$$\frac{1}{T_{1I}} = \frac{1}{\omega_e}\left[D + E \exp.\ \left(-\frac{\omega_s^2}{2\omega_e^2}\right)\right]$$

l'exponentielle a une valeur très faible mais toutefois

$$D = 2\ S(S+1)\ \frac{1}{4}\ \sigma_{IS}^2\ ,\ \text{et}\ E = 2\ S(S+1)\left[\frac{7}{12}\ \sigma_{IS}^2 + \frac{1}{3}\ <A^2>\right]$$

ne sont pas nécessairement du même ordre de grandeur. Cela dépend des valeurs de σ_{IS}^2 et $<A^2>$: à priori $E > 2D$.

Supposons tout d'abord que $E.\ \exp(-\omega_s^2/2\omega_e^2) \ll D$ la formule se réduit à $1/T_{1I} = D/\omega_e$. En prenant une valeur arbitraire de D on voit que la forme de la variation de $1/T_{1I}$ avec N_s est conforme à celle mesurée à 4 MHz (figure 24).

Pour exploiter numériquement ce résultat, il faut connaître la valeur numérique de T_{1I}. On peut calculer D et σ^2_{IS} en supposant : $T_{1I} = T_{2I} = \sqrt{T_{1I}\,T_{2I}}$. On prend par ce procédé une valeur de T_{1I} trop petite, puisque en réalité $T_{1I} > T_{2I}$; on aura donc des valeurs de D et σ^2_{IS} par excès.

Pour F_{650} : $1/\sqrt{T_{1I}\,T_{2I}} = 1,47.10^3$ s^{-1} $\quad \omega_e = 218.10^6$ Rad/s à 4 MHz.

$$D = \omega_e / T_1 = 320.10^9$$

$$\sigma^2_{IS} = \frac{2D}{S(S+1)} = 0,8.10^{12} \text{ Rad/s} \quad \text{par excès}$$

On peut vérifier au paragr. III.14 que, bien que $\sigma^2_{IS} << A^2 >$, la condition $E \exp\left(\frac{-\omega_s^2}{2\omega_e^2}\right) \ll D$ est bien vérifiée.

Nous avons ensuite estimé que si la largeur de raie est déterminée par une interaction avec les électrons, il est possible, moyennant une hypothèse sur la forme, de calculer T_{2I} puis T_{1I}. Avec l'hypothèse Lorentzienne nous avons tracé les courbes Log T_{1I} et Log T_{2I} en fonction de Log N_S (figure 25). Elles présentent la même forme que les courbes établies pour les temps de relaxation électroniques. Pour les mesures à 16 MHz les raies sont déjà élargies par l'anisotropie, les valeurs de T_{2I} sont donc connues par défaut et celles de T_{1I} par excès.

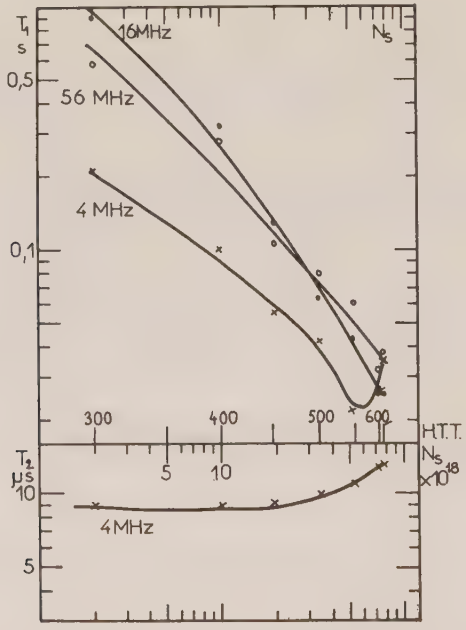

Figure 25 - R.M.N. - Variation de T_{1I} et T_{2I}, obtenus à partir de la largeur en champ faible, en fonction de la concentration électronique. Ces courbes sont analogues à celles obtenues pour T_{1S} et T_{2S} quand l'échange augmente (figure 8) mais avec une pente atténuée. Noter cependant l'augmentation de T_{1I} à 4 MHz pour les H.T.T. supérieures à 550°C.

Nous voyons clairement que le développement de l'échange conduit à rapprocher (Winter, Moryia), les valeurs de T_{1I} et T_{2I}, comme prévu en milieu paramagnétique concentré, mais nous sommes encore loin de réaliser parfaitement cette condition. Pour les Faulquemont, la variation de T_{1I} est assez lente, comme nous l'avions constaté pour T_{1S}. Nous pouvons refaire le calcul de σ^2_{IS} pour F_{650} avec cette nouvelle valeur $T_{1I} = 35.10^{-3}$ sec. Nous trouvons la valeur plus faible :

$$\sigma^2_{IS} = 1,92.10^{10} \text{ (Rad/s)}^2$$

14 - INFLUENCE DU CHAMP DIRECTEUR SUR LA RELAXATION NUCLEAIRE -

Nous portons $1/\sqrt{T_{1I}\,T_{2I}}$ en fonction de H_o et nous obtenons les courbes (figure 26). Nous observons une décroissance rapide pour les champs pas trop élevés, entre 940 et 3 700 Gauss, pour les charbons de H. T. T. < 550°C. Nous trouvons cependant une variation moins rapide que la loi théorique en $1/H_o^2$ qui résulte des termes en $1/\omega_I^2$ et $1/\omega_s^2$ (Abragam 1961) comme nous pouvons le voir d'après les points tracés $1/T_{1I} = k.1/H_o^2$ avec une constante k arbitraire.

Pour F_{600} nous observons une relaxation indépendante de H_o et une inversion du sens de variation pour F_{650}.

Les formules de Timerov et Valiev donnent avec les valeurs numériques des charbons la figure 10 b dans laquelle les points d'abscisse $\omega_s = \frac{1}{T_{1s}}, \frac{1}{T_{2s}}$, ω_e sont serrés contre l'origine. Le premier point de mesure qui correspond à $\omega_s = 16,5.10^9$ est déjà dans la zone où : $1/T_{1I} = \text{cte} = D/\omega_e$. L'ordre inversé pour les courbes des H. T. T. élevées est normal, puisque quand ω_e augmente

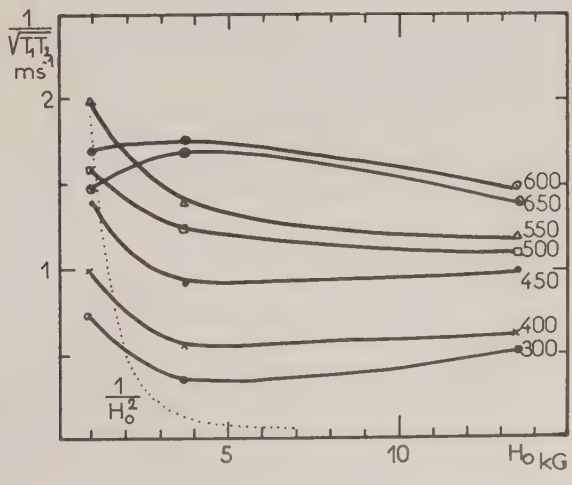

Figure 26 - R. M. N. Variation de la probabilité de relaxation $\frac{1}{\sqrt{T_1\,T_2}}$ avec le champ directeur H_o. En pointillé la loi prévue pour des centres paramagnétiques dilués.

D/ω_e diminue, ce phénomène étant plus net à 940 Gauss, qui correspond à la plus faible valeur de ω_s. Comme au paragr. III.12, nous constatons le besoin de faire des mesures à une fréquence telle que $\omega_s \sim \omega_e$, pour voir $1/T_{1I}$ passer de D/ω_e à $\frac{D+E}{\omega_e}$, quand H_o diminue. Nous pouvons déduire de ces courbes que la zone de validité de ces équations établies avec échange fort, commence vers le F_{600} et en champ faible.

Nous pouvons tirer de ces courbes une autre mesure de l'interaction. Dans la région avec faible échange :

$$\frac{1}{T_{1I}} = 2\,S(S+1)\left[\frac{1}{4}\,\frac{1}{\omega_I^2\,T_{1S}}\,\sigma_{IS}^2 + \frac{1}{3}\,\frac{1}{\omega_S^2\,T_{2S}}\,<A^2>\right]$$

pour le F_{300} à 4 MHz $1/\sqrt{T_{1I}\,T_{2I}} = 0,75\ \text{sec}^{-1}$ ce qui donne :

$$1,6.10^4\ \sigma_{IS}^2 + <A^2> = 2,0.10^{16}\ (\text{rad/s})^2 \text{ (valeur par excès)}$$

Si nous utilisons la valeur de T_{1I} donnée par $T_{1I}\,T_{2I}$ et la largeur nous trouvons la valeur inférieure :

$$1,6.10^4\ \sigma_{IS}^2 + <A^2> = 1,3.10^{14}\ (\text{rad/s})^2 \qquad \text{(figure 30 b)}$$

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus pour σ_{IS}^2 au paragraphe III.13 dans le cas de l'échange fort. Ils font bien ressortir que l'interaction dipolaire est nettement plus faible que l'interaction hyperfine scalaire dans le mécanisme de relaxation nucléaire. C'est bien ce qui avait été constaté par les mesures d'effet Overhauser (Abragam 1960, 1961 p. 401, Jacubowiez). La théorie établie (Abragam 1961 p. 380) pour des électrons bien localisés prévoit au contraire une interaction dipolaire prépondérante. Cette convergence de résultats prouvant que dans les charbons l'interaction scalaire est plus forte que l'interaction dipolaire, montre que la fonction d'onde de l'électron célibataire est étendue sur une grande partie de la molécule aromatique même si au départ c'est la rupture d'une liaison périphérique qui lui a donné naissance. Ce résultat explique la stabilité de ces centres, et rend académiques les discussions sur leur localisation. Ils ont à la fois un bon contact avec la surface (effet oxygène) et une grande probabilité de présence à l'intérieur de la molécule (interaction scalaire). Dans ces conditions l'apparition de l'échange doit résulter non seulement de la multiplication des centres mais de l'organisation des ponts entre les grands systèmes aromatiques.

15 - INFLUENCE D'IMPURETES PARAMAGNETIQUES SUR LA LARGEUR ET LA RELAXATION NUCLEAIRE -

Nous avons pu disposer d'une série complète d'échantillons de charbons naturels de Faulquemont qui n'avaient subi le traitement préalable, destiné à éliminer les impuretés paramagnétiques. Il s'agit essentiellement de Fer (sans doute à l'état Fe^{2+}), qui est habituellement éliminé par une attaque par l'acide chlorhydrique concentré, faite avant la pyrolyse qui crée les centres paramagnétiques. Le taux de Fe est de l'ordre de 2 % en poids qui correspond à $2,2.10^{20}$ Fe/g, soit autant que le nombre de centres paramagnétiques. Nous avons mesuré la largeur de raie R.M.N. et la relaxation des protons en présence de ces impuretés. Nous avons ensuite éliminé le Fer par une

attaque par ClH concentré (faite sur les charbons déjà pyrolysés). On extrait une solution verte de Cl_2Fe qui s'oxyde rapidement en Cl_3Fe. Le charbon est ensuite rincé plusieurs fois à l'eau distillée, séché puis dégazé longuement.

Les modifications apportées par ces impuretés sont intéressantes. L'action sur la largeur est représentée (figure 27). On voit que le fer donne à la R. M. N. une largeur constante pour les H. T. T. inférieures à 550°. Pour les H. T. T. plus élevées, on observe une décroissance à partir de la valeur de H. T. T. pour laquelle les fluctuations dues à l'échange deviennent plus rapides que celles dues aux ions Fe^{2+}. Le traitement par ClH diminue la largeur conformément aux prévisions. Un deuxième traitement a été fait sur le F_{550} : il n'a pratiquement plus extrait de Fer et n'a pas modifié la largeur. Comme la courbe obtenue pour les largeurs est encore légèrement plus haute que la courbe obtenue pour un charbon traité avant pyrolyse, nous en avons conclu qu'il devait rester encore un peu de Fer, inaccessible par l'acide froid ; mais nous n'avons pas voulu rebroyer ces charbons ou les attaquer par l'acide bouillant pour perturber le moins possible les centres radicalaires.

L'influence du Fer sur la relaxation nucléaire est encore plus intéressante. Nous donnons (figure 28) la courbe $\frac{1}{\sqrt{T_1 T_2}} = f(N_s)$. En présence de Fer, $\frac{1}{\sqrt{T_1 T_2}}$ atteint plus rapidement une valeur constante ce qui montre un apport de relaxation dû au Fer. Par contre il est étonnant de voir la relaxation augmenter globalement quand on enlève la majeure partie du Fer. En même temps l'effet dû à l'échange, c'est-à-dire la diminution de $\frac{1}{\sqrt{T_1 T_2}}$ dans le cas de l'échange fort, pour les H. T. T. 550, 600 et 650°C, réapparaît. On peut en conclure que le Fer en quantité importante, n'a pas amélioré la relaxation nucléaire. Il a au contraire pour effet de perturber le système d'échange quand la concentration en centres radicalaires est suffisante.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons alors suivi les variations de la largeur de raie R. P. E. en bande X pour deux échantillons typiques : le F_{400} et le F_{550}, avec et sans Fer. Pour pouvoir suivre en même temps une éventuelle variation du nombre de centres, nous avons pesé les échantillons soumis à la mesure.

Nous constatons que :

1/ le traitement par ClH n'a pas modifié sensiblement le nombre de centres paramagnétiques.

2/ le fer a pour effet d'élargir la raie électronique, ce qui traduit une diminution de la fréquence d'échange. C'est ce qui entraîne une augmentation de la largeur de raie nucléaire et une diminution de la relaxation nucléaire, dans cette gamme où l'échange est modéré. Nous trouvons donc dans ces mesures une confirmation indirecte du rôle de la fréquence de fluctuation électronique dans la largeur et la relaxation nucléaire.

Il faut noter que le Fer qui fait partie du réseau du solide perturbe le système d'échange et ralentit le transfert de l'énergie alors que l'oxygène, mobile et extérieur, améliore au contraire la relaxation.

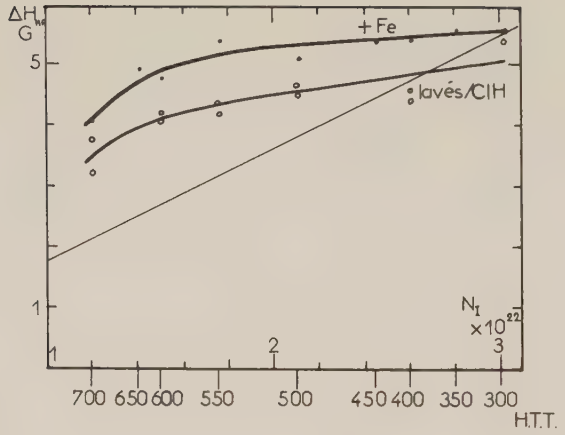

Figure 27 - R.M.N. - Effet du fer sur la largeur de raie nucléaire - En trait fin la largeur dipolaire théorique dans l'hypothèse d'une poudre cubique homogène.

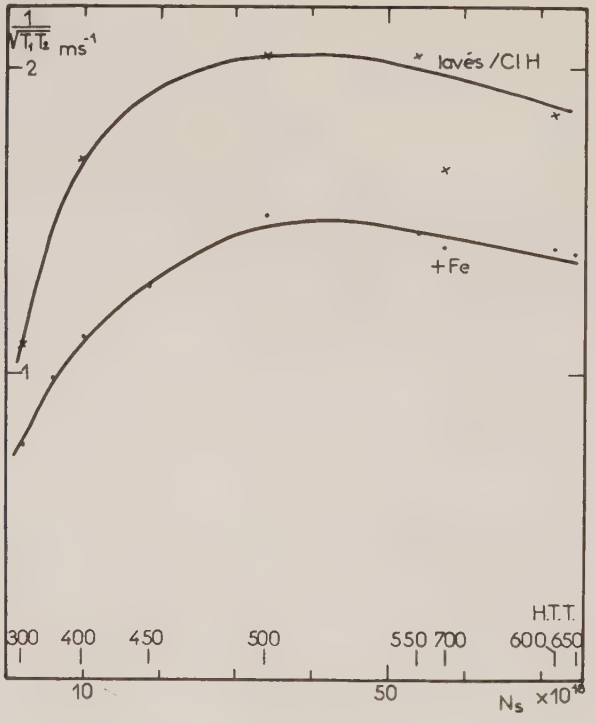

Figure 28 - R.M.N. - Effet du fer sur la relaxation nucléaire. Pour les valeurs élevées de l'échange, la présence de Fer diminue sensiblement la probabilité de relaxation.

16 - DEPLACEMENT DE LA RAIE NUCLEAIRE -

Nous avons cherché à observer un déplacement paramagnétique de la R.M.N. des protons propres du charbon, dû à la présence de centres en interaction. Comme la raie a plusieurs gauss de large et que le déplacement est faible, cette recherche s'est avérée très difficile. La méthode la plus précise a été d'enregistrer la raie obtenue en présence d'un gaz hydrogéné qui donne une raie intense et très étroite qui sert de référence. On voit sans peine que les centres des raies ne coïncident pas, mais il est difficile d'en déduire une mesure véritable du déplacement car, ou bien on utilise une modulation en champ très étroite et le rapport signal/bruit de la raie large est mauvais, ou bien on utilise un balayage plus large et la raie étroite est déformée.

Nous donnons ici un enregistrement fait à 56,4 MHz, avec du méthane comme référence et en abaissant la température de l'échantillon à - 40°C dans le but de produire un rapport H/T plus élevé (figure 29).

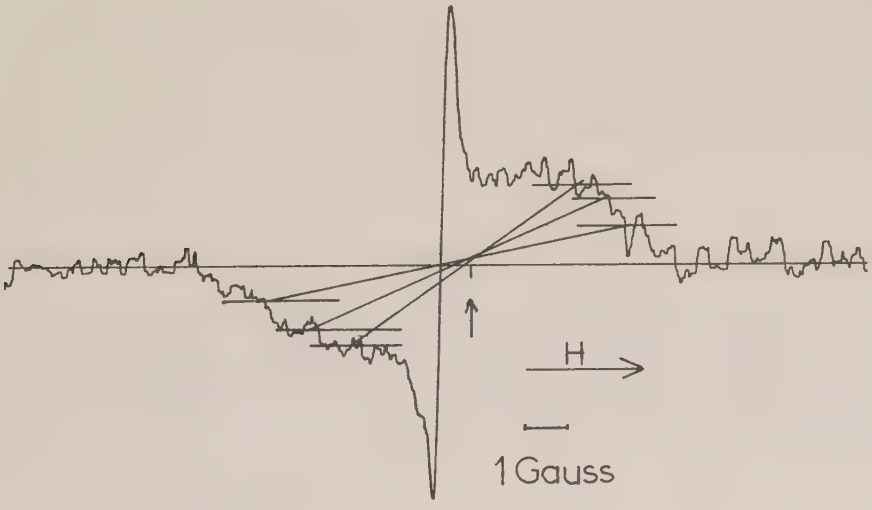

Figure 29 - R.M.N. $F_{650} + CH_4$ à 56,4 MHz, T = - 40°C : dérivée de l'absorption. Mesure du déplacement de la raie large par rapport à la composante étroite - $\delta \sim 0,5$ Gauss - Précision médiocre.

Dans ce cas, le déplacement est de l'ordre de 0,5 Gauss vers les champs forts, avec une précision de ±50 %. Le champ local appliqué aux protons est en moyenne $H_L \leqslant - 0,5$ Gauss. Soit une densité électronique $\rho = 0,015$ (Jarett).

La susceptibilité paramagnétique statique de l'échantillon est :

$$\chi_o = \frac{g^2 \beta^2 N_S}{4kT} = 1,53.10^{-7} \quad \text{(pris par gramme)}$$

et l'interaction statique (Winter)

$$A = \frac{H_L\, h^2\, \gamma_s\, \gamma_I}{H_o\, \chi_o} = \frac{H_L\, \gamma_I\, 4kT}{H_o\, \gamma_s} = -0,71.10^{-20}\text{erg}$$

soit $A/\hbar = -6,26.10^6$ Rad/s ou $-1,07$ MHz ± 0,5 MHz

avec $H_o = 13\,500$ Gauss et $T = 230°K$.

Cette valeur représente 2 à 4 fois moins que le couplage spin-proton dans le D.P.P.H.

17 - VERIFICATION DES LOIS PREVUES POUR LA R.M.N. EN PRESENCE DE SPINS ELECTRONIQUES EN INTERACTION D'ECHANGE -

Les faits qui sont en faveur d'une R.M.N. régie par les fluctuations et les corrélations dans le système électronique sont les suivants :

a) Le rétrécissement de la R.M.N. en présence d'oxygène et l'accentuation de sa forme lorentzienne.

b) La diminution de l'apport de relaxation dû à l'oxygène quand l'interaction d'échange augmente.

c) La corrélation entre l'élargissement en champ faible de la R.P.E. du F_{650} et la variation de la largeur de la R.M.N. en fonction du champ directeur H_o.

d) L'évolution de la forme de raie nucléaire quand ω_s (et éventuellement ω_e) augmentent.

e) L'analogie de variation des largeurs de la R.P.E. et de la R.M.N. avec la concentration en centres électroniques (figure 25).

f) La saturation voire la diminution de $\frac{1}{\sqrt{T_{1I}\, T_{2I}}}$ ou $\frac{1}{T_{1I}}$ quand le nombre de centres électroniques est assez grand pour que l'échange agisse.

g) L'analogie de forme des courbes Log T_1 & Log T_2 en fonction de Log N_s en R.M.N. et en R.P.E.

h) La variation de $\frac{1}{T_{1I}}$ et $\frac{1}{\sqrt{T_{1I}\, T_{2I}}}$ avec le champ directeur H_o.

i) L'interprétation de l'effet du fer sur la R.P.E. et la R.M.N.

j) Les recoupements des valeurs numériques trouvées pour l'interaction électron-noyau, avec l'aide des formules prévues théoriquement dans différents cas.

Les faits qui sont contradictoires, non concluants ou relèvent d'une autre interprétation sont les suivants :

k) L'élargissement de la R.M.N. avec H_o, pour les champs élevés, mis au compte de l'anisotropie diamagnétique.

l) Le déplacement très faible de la raie difficile à mesurer et à exploiter pour ces raies larges.

m) L'élargissement anormalement rapide avec H_o des raies de R.M.N. des F_{300}, F_{400} quand H_o varie de 0 à 3000 Gauss.

Du côté des fortes H. T. T., seuls les charbons F_{600} et F_{650} semblent atteindre une fréquence d'échange suffisante pour donner lieu à une vérification quantitative : nous voyons seulement le début des phénomènes (figure 30).

Pour les faibles H. T. T. et les champs faibles, il est difficile de choisir entre l'interaction hyperfine et l'interaction dipolaire nucléaire pour l'origine de la largeur des raies nucléaires.

Dans tous les cas, dès que le champ directeur atteint 2 000 à 3 000 gauss, l'anisotropie diamagnétique contribue de façon essentielle à la largeur. Il ne semble pas que l'effet macroscopique de cette anisotropie sur la R. M. N. soit diminué par l'apparition d'échange électronique comme c'est le cas en R. P. E. Le comportement de la largeur et de la relaxation nucléaire avec la concentration N_s et en présence d'échange entre les spins électroniques, absolument analogue à celui des mêmes grandeurs en R. P. E., reste le fait le plus frappant de cette étude (figures 22 et 25).

Nous résumons dans le tableau ci-dessous les valeurs numériques obtenues pour les diverses interactions (en rad/sec).

	$\overline{A}$	$<A^2>$	σ_{IS}^2	$1,6.10^4\ \sigma_{IS}^2 + <A^2>$
F_{300}	—	$0,5.10^{12}$	$1,25.10^{10}$ (par excès) $0,8.10^{10}$*	200.10^{14} (par excès) $1,3.10^{14}$
F_{650}	-6.10^6	53.10^{12}	85.10^{10} (par excès) $1,9.10^{10}$	—

*Par différence des colonnes (5) - (3).

Dans les charbons, la valeur de l'interaction noyau-électron n'était pas connue. Nous pouvons par cette méthode en donner une première évaluation à partir des valeurs de l'interaction d'échange données par la théorie d'Anderson avec des simplifications radicales (hypothèse de la poudre cubique etc.). Ces résultats sont cohérents entre eux et donnent des valeurs acceptables : il ne faut pas en attendre une précision qui serait, à notre avis, illusoire dans les charbons. Ils montrent que l'interaction scalaire augmente avec la H. T. T. c'est-à-dire avec la délocalisation de l'électron et donnent des indications intéressantes sur celle-ci.

Il sera intéressant d'utiliser cette méthode dans l'autre sens c'est-à-dire d'étudier l'échange en partant d'une interaction hyperfine connue par d'autres méthodes (polarisation dynamique, ENDOR, structure apparente etc.).

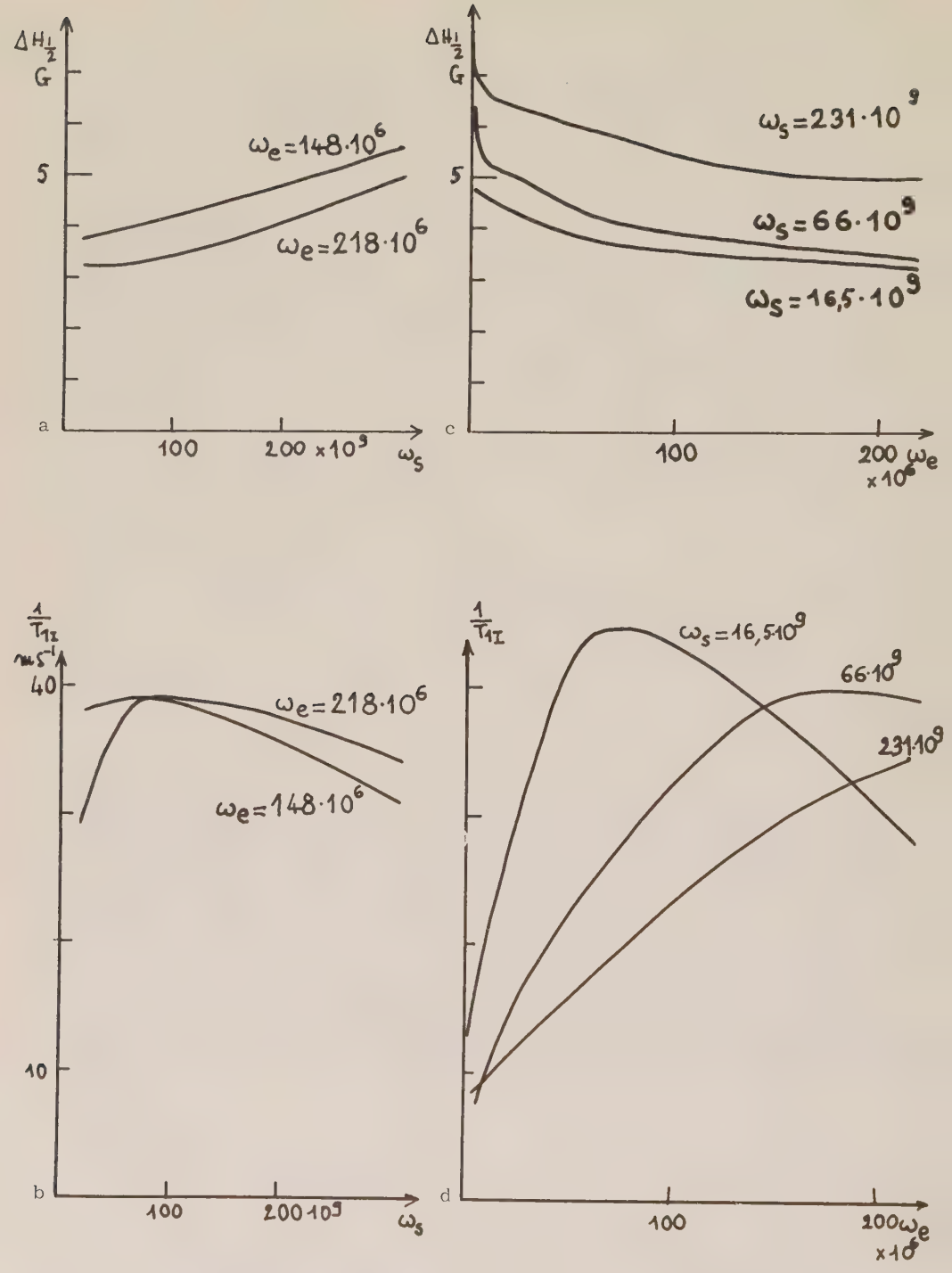

Figure 30 - Récapitulation des résultats obtenus pour comparaison aux prévisions théoriques (figure 10). La dépendance avec l'échange (ω_e) est correcte alors que la dépendance avec le champ directeur diverge des prévisions.

CONCLUSIONS

L'hypothèse admise jusqu'à présent donnait l'interaction hyperfine comme cause de la largeur de la R.P.E., en contradiction avec les résultats des polymères de C_3O_2, C_3S_2 (Mrozowski 1959) qui n'ont pas de spins nucléaires. Nous avons montré que si cette cause de largeur peut jouer un rôle en champ très faible dans des charbons contenant des protons, elle est concurrencée dès 3 000 Gauss par une anisotropie diamagnétique forte de l'ordre de $\frac{\Delta g}{g} = 6.10^{-4}$. Nous avons ensuite montré que dans ce cas particulier d'anisotropie locale, microscopique, l'échange électronique a pour effet de réduire cette cause d'élargissement en R.P.E. tant que la fréquence d'échange est supérieure à l'écart $\Delta\omega = \Delta g\, \beta H_o$. Il en résulte que la raie d'un charbon donné a un caractère d'autant plus inhomogène que le champ de mesure est plus élevé. Ceci nous a permis d'utiliser à 12 500 Gauss la méthode de saturation pour obtenir des mesures du temps de relaxation spin-réseau. Cette relaxation devient moins efficace quand le champ de mesure augmente et reste malgré cela peu sensible à la température. Ces résultats confirment le rôle essentiel joué par l'énergie d'échange comme thermostat intermédiaire entre l'énergie Zeeman des spins et le réseau. Il faut sans doute corréler cette propriété à la grande étendue des systèmes aromatiques des charbons et à l'existence probable d'une énergie de délocalisation du spin dans la structure aromatique, analogue à l'énergie de "résonance" chimique de cette structure. Les études de résonance nucléaire ont permis de retrouver le champ local dû à l'anisotropie diamagnétique. Les temps de vie des états des protons sont régis par les fluctuations dans le système électronique et toute modification dans le régime de ces fluctuations (échange, effet oxygène, impuretés paramagnétiques, etc.) se répercute sur les propriétés de la R.M.N. qui constitue par conséquent une sonde particulièrement sensible.

Malgré une certaine difficulté pour exploiter les mesures de largeur, due à l'anisotropie diamagnétique, cette étude constitue une première vérification dans les solides de la théorie établie par Timerov et Valiev, pour expliquer les propriétés de la R.M.N. en milieu paramagnétique compte tenu des fluctuations et corrélations introduites par l'échange. Les charbons ont été utilisés alors comme une substance à échange réglable et il n'est pas douteux que cette propriété pourra être encore mieux exploitée dans d'autres familles telles que celle obtenue à partir du saccharose qui atteint des fréquences d'échange plus élevées.

Nous avons pu déduire aussi des renseignements intéressants sur la structure des charbons, la nature et la valeur de l'interaction hyperfine, la délocalisation des centres paramagnétiques, l'adsorption des gaz sur le charbon et la nature de leur interaction magnétique avec le solide.

Nous pensons que ce travail ouvre plusieurs voies intéressantes à savoir:

- l'étude des premières étapes de l'aromatisation en suivant l'anisotropie diamagnétique et la prévision dès le début de la pyrolyse, de la graphitabilité d'un charbon.

- d'autres évaluations de l'interaction hyperfine notamment dans des charbons moins anisotropes.

- l'étude en champ faible de l'origine de la largeur R.P.E. dans des charbons sans protons.

Au point de vue du magnétisme, il semble intéressant d'entreprendre d'autres études de l'échange par la R.M.N. en particulier le passage des centres délocalisés aux électrons libres, et une étude théorique et expérimentale de ce qu'il advient en R.P.E. du rétrécissement d'échange lorsque les conditions $\hbar\omega_e \ll kT$ et $\hbar\omega_s \ll kT$ ne sont plus exactement remplies : 2 ou 3 charbons présentant une forte interaction d'échange conviendraient parfaitement.

BIBLIOGRAPHIE

H. ABE, K. ONO, I. HAYASHI, J. SHIMADA, K. IWANAGA - J1. Phys. Soc. Jap. 9 (1954) 814.

A. ABRAGAM - Les principes du magnétisme nucléaire P.U.F. 1961.

A. ABRAGAM - Les phénomènes liés à la R.M. CEA 1955-1956.

A. ABRAGAM, A. LANDESMAN, J.M. WINTER - C.R. 247 (1958) 1 852.

S.A. ALTSHULER, B.M. KOZYREV - Electron paramagnetic resonance. Academic Press 1964.

P.W. ANDERSON, P.R. WEISS - Rev. Mod. Phys. 25 (1952) 269.

D.M.S. BAGGULEY, J.H.E. GRIFFITHS - Proc. Roy. Soc. 201 (1956) 366.

R. BECHERER - Thèse ingénieur Paris 1960.

G. BELLESSA - Thèse 3° C. ORSAY 1965.

N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, R.V. POUND - Phys. Rev. 73 (1948) 679.

W.E. BLUMBERG - Phys. Rev. 119 (1960) 79.

T.G. CASTNER - Phys. Rev. 119 (1960) 1 506.

P. CHICHE, S. DURIF, S. PREGERMAIN - J1. Chim. Phys. 60 (1963) 787.

A.K. CHIRKOV, A.A. KOKIN - Sov. Phys. J.E.T.P. 12 (1961) 964.

J. CONARD - C.R. 259 (1964) 1 107.

H.M.J. Mc CONNELL - J. Chem. Phys. 24 (1956) 632.

H.M.J. Mc CONNELL - J. Chem. Phys. 24 (1956) 764.

H.M.J. Mc CONNELL - J. Chem. Phys. 39 (1963) 1 910.

H.M.J. Mc CONNELL, D.B. CHESTNUT - J. Chem. Phys. 27 (1957) 984.

H.M.J. Mc CONNELL, D.B. CHESTNUT - J. Chem. Phys. 28 (1958) 107.

C.A. COULSON - 4° Conf. Carbon 1959, Pergamon Press p. 215.

E. ERB - Thèse Paris 1961.

G. FEHER - B.S.T.J. (1957) 449.

A.F. FERGUSON, J.A. POPLE - J. Chem. Phys. 42 (1965) 1 560.

M. FOURRIER - Thèse 3ème cycle Paris 1965.

R. GABILLARD - Arch. Sciences 9 (1956) 316.

P.G. de GENNES - J. Phys. Chem. Sol. 7 (1958) 345.

L. Van GERVAN, A. Van ITTERBEEK, E. de WOLF - J. Phys. Rad. 17 (1956) 140.

J.P. GOLDSBOROUGH, M. MANDEL, G.E. PAKE - Phys. Rev. Let. 4 (1960) 13.

J.P. GRIVET - Thèse 3ème cycle Paris 1964.

W.O. HAMILTON, G.E. PAKE - J1. Chem. Phys. 39 (1963) 2 964.

P. HELLER, G.B. BENEDEK - Phys. Rev. Let. 8 (1962) 428.

J. HERVE - Thèse n° 4 055, Paris 1958.

D.J.E. INGRAM - Free Radicals - Butterworths 1958.

M. JACUBOWIEZ - Thèse Ingénieur n° 698 Paris.Ann. Phys. 8 (1963).

H.S.J. JARRETT - J. Chem. Phys. 25 (1956) 1 289.

J.J. KREBS - J. Chem. Phys. 34 (1961) 326.

D.W. Van KREVELEN - Coal.Elsevier 1961.

R. KUBO, K. TOMITA - Proc. Int. Conf. Theor. Phys. Kyoto 1953, p. 779.

R. KUBO, K. TOMITA - J. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 888.

N.S. KUCHERYAVENKO - Sov. Phys. JETP 16 (1963) 822.

H. KUMAGAI - Proc. Int. Conf. Theor. Phys. Kyoto (1953) p. 791.

B. LAX, K.J. BUTTON - Microwave Ferrites and ferromagnetics Mc Graw Hill 1962.

Y.Y. LEE - Can. J. Phys. 39 (1961) 1 733.

R. LEFEBVRE - J. Chem. Phys. 34 (1961) 2 035.

G. LHOTE, J.L. MOTCHANE, J.G. THEOBALD - C.R. 258 (1964) 2 771.

M. Mac MILLAN, W. OPECHOWSKI - Can. J. Phys. 38 (1960) 1 168.

M. Mac MILLAN, W. OPECHOWSKI - Can. J. Phys. 39 (1961) 1 369.

T. MORIYA - Prog. Theor. Phys. 16 (1956) 23 et 641.

S. MROZOWSKI - Proc. 4° conf. Carbon. 1959 p. 271, Pergamon Press.

S. MROZOWSKI, J.F. ANDREW - Proc. 4° conf. Carbon 1959, Pergamon Press p. 207.

S. MROZOWSKI, D. WOBSCHALL - J1. Chimie Phys. 57 (1960) 915.

P.C. NEWMAN, L. PRATT, R.E. RICHARDS, NATURE - (London) 175 (1955), 645.

W. OPECHOWSKI - Paramagnetic Resonance (Jerusalem), Academic Press 1963 p. 463.

A. PACAULT, J. HOARAU, J. JOUSSOTDUBIEN, B. LEMANCEAU, N. LUMBROSO - Proc. 3° Conf. Carbon. 1957, Pergamon Press p. 43.

R.C. PASTOR, R.H. HOSKINS - J. Chem. Phys. 32 (1960) 264.

R.C. PASTOR, J. TURKEVITCH - J. Chem. Phys. 23 (1955) 1 731.

L. PAULING - J. Chem. Phys. 4 (1936) 673.

E.H. POINDEXTER - J. Chem. Phys. 39 (1963) 1 860.

A.M. PORTIS - Phys. Rev. 91 (1953) 1 071.

M. SAUZADE - C.R. 248 (1959) 205.

L.S. SINGER - 5° Conf. Carbon. (1963) Pergamon Press p. 37.

L.S. SINGER, C. KIKUCHI - J. Chem. Phys. 23 (1955) 1 738.

L.S. SINGER, E.G. SPENCER - J. Chem. Phys. 21 (1953) 939.

L.S. SINGER, W.J. SPRY, W.H. SMITH - Proc. 3° Conf. Carbon Pergamon Press 1959 p. 121.

R.G. SHULMAN, V. JACCARINO - Phys. Rev. 108 (1957) 1 219.

R.G. SHULMAN - Phys. Rev. Let. 2 (1959) 459.

C.P. SLICHTER - Prinples of magnetic resonance Harper and Row 1963.

J. SMIDT, W. Van RAAYEN, D.W. Van KREVELEN - Fuel 38 (1959) 539.

J.G. THEOBALD - Thèse Besançon 1962.

R. Kh TIMEROV, K.A. VALIEV - Sov. Phys. JETP 14 (1962) 1 116, 15 (1962) 415.

J. TURKEVITCH - Proc. Princeton Univ. Semi-conduction in molecular solids 1960.

A.R. UBBELOHDE, F.A. LEWIS - Graphite and its Crystal Compounds - Clarendon Press 1960 p. 72.

J. UEBERSFELD - Thèse Paris 1955.

J. UEBERSFELD, E. ERB - 3° Conf. Carbon 1959 Pergamon Press p. 103.

J.H. Van VLECK - Phys. Rev. 74 (1948) 1 168.

J.H. Van VLECK - Quantum Electronic Symp. 1960, Columbia U.P. p. 392.

R.I. WALTER, R.S. CODRINGTON, A.F. D'ADAMO, H.C. TORREY - J. Chem. Phys. 25 (1956) 319.

R.K. WARING - R.S.I. 34 (1963) 1 218.

R.T. WEIDNER, C.A. WHITMER - Phys. Rev. 91 (1953) 1 279.

S.I.J. WEISSMAN - J. Chem. Phys. 25 (1956) 890.

F.H. WINSLOW, W.O. BAKER, W.A. YAGER - J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 4 751.

J. WINTER - J. Phys. Rad. 23 (1962) 556.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ANALYSE DES STRUCTURES HYPERFINES DANS LES RADICAUX LIBRES PAR LA METHODE ENDOR

Vu et approuvé :
Paris, le 31 mai 1965.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
J. ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)
Dépôt légal n° 238
1966